



**Pedro Miguel Fernandes Félix**

Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica

## **Produção de Carbonatos utilizando Dióxido de Carbono**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Doutora Ana Nunes

Co-orientador: Professor Doutor Manuel Nunes da Ponte

Professor Doutor Joaquim Silvério Marques Vital

Júri:

Presidente: Professora Doutora Maria Madalena de Sousa Dionísio Andrade

Arguente: Luís Alexandre Almeida Fernandes Cobra Branco

Vogais: Doutora Ana Vital Morgado Marques Nunes

Professor Doutor Manuel Nunes da Ponte

Professor Doutor Joaquim Silvério Marques Vital



**FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA**

**Setembro 2013**



**Pedro Miguel Fernandes Félix**

Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica

## **Produção de Carbonatos utilizando Dióxido de Carbono**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Doutora Ana Nunes

Co-orientador: Professor Doutor Manuel Nunes da Ponte

Professor Doutor Manuel Silvério Marques Vital



### **Copyright Pedro Miguel Fernandes Félix, FCT-UNL, UNL**

Os direitos de cópia da dissertação intitulada “Produção de Carbonatos utilizando Dióxido de Carbono” pertencem ao autor, à Faculdade de Ciências e Tecnologia e à Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



Esta tese encerra um longo capítulo, feito de obstáculos, conhecimento apreendido e experiências vividas e partilhadas. Neste trabalho procurei aplicar todos os ensinamentos que me foram transmitidos ao longo destes anos de Faculdade, pelos diversos Professores e tentei aperfeiçoar-me, não só como estudante, mas principalmente como futuro profissional.

Centrando-me agora nesta tese, que representa o expoente máximo do meu percurso académico, quero agradecer especialmente à minha orientadora, a Doutora Ana Nunes, pelo incansável apoio e conhecimentos dispensados ao longo destes meses, e sem os quais este trabalho teria sido impossível. Uma palavra de apreço pela paciência que revelou, e por me apoiar em todos os momentos, contribuindo de forma substantiva para o estudo que levei a cabo.

Quero também agradecer aos meus co-orientadores, o Professor Doutor Manuel Nunes da Ponte e o Professor Joaquim Manuel Silvério Vital, referências do Departamento de Química, pela ajuda na execução deste trabalho, quer pelos conhecimentos que me transmitiram enquanto Professores nas cadeiras que me lecionaram, quer pela ajuda na escolha deste tema e pelo apoio e impulso que me deram quando precisei da sua ajuda para a execução deste trabalho.

À Doutora Vesna Najdanovic pela preciosa ajuda nos dias precedentes à minha apresentação, revelou-se esta também muito importante.

Aos colegas do quinto piso, em especial do laboratório 512, pela ajuda na integração e na familiarização dos equipamentos laboratoriais que utilizei ao longo deste estudo.

À Dona Maria José pela simpatia sempre demonstrada.

Aos amigos que sempre me acompanharam, incentivaram e apoiaram durante este percurso.

Por último, mas não menos importante, à minha família, principalmente aos meus pais pelo amor e carinho que sempre me dedicaram.

A todos o meu muito obrigado.





Esta tese visa contribuir para a otimização de um processo que explora a possibilidade de produção de carbonatos orgânicos a partir de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Tendo os carbonatos cíclicos diversas aplicações, a sua produção partindo de  $\text{CO}_2$  representaria um enorme passo para a Indústria Química, pois desta forma, a produção destes a partir de fontes de carbono derivadas de combustíveis fósseis, como o fosfénio, poderia ser substituída por uma fonte abundante, barata e não tóxica – Química Verde.

De facto a utilização do  $\text{CO}_2$  constitui uma opção atrativa, uma vez que constituirá em breve a maior fonte de carbono acessível, para a obtenção e o armazenamento de dióxido de carbono. Neste contexto, a otimização de um processo que seja industrialmente viável e eficiente constitui um enorme desafio.

Por outro lado, o  $\text{CO}_2$  é um reagente peculiar, já que adquire uma invulgar elevada compressibilidade na vizinhança da região supercrítica, onde pequenas variações da pressão ou temperatura originam significativas alterações nas suas propriedades, que variam entre as dos gases e as dos líquidos. Estas propriedades ainda não foram suficientemente estudadas no que à carboxilação de epóxidos diz respeito, mas o  $\text{CO}_2$  supercrítico é já visto como um possível solvente e reagente de excelência.

Adicionalmente, a eficiência da reação em condições monofásicas foi diretamente comparada com a eficiência obtida para condições bifásicas (líquido-gás). Em condições bifásicas, particularmente quando um ou mais reagentes são gases, pode ser observado um aumento considerável da solubilidade do gás em substratos orgânicos. Por outro lado, em condições monofásicas o sistema reacional está totalmente livre de barreiras físicas.

Neste trabalho pretende-se apurar o efeito das condições de pressão, temperatura e composição na eficiência da reação uma vez que se crê ser um fator chave para a eficiência global do processo.

**Palavras-chave:** Dióxido de Carbono, Carboxilação, Carbonatos, Química Verde, Epóxidos, Supercrítico.



The present thesis is aimed at contributing to the optimization of a process that explores the possibility of producing organic carbonates directly from carbon dioxide (CO<sub>2</sub>). Due the various applications that they possess, the production of cyclic carbonates, starting from carbon dioxide, would represent an enormous step in the chemical industry. In this way, the use of carbon sources derived from fossil fuels for the production of these carbonates, as is the case with phosgene, could be replaced by a source abundantly available, cheap and non-toxic – Green Chemistry.

The use of CO<sub>2</sub> can be considered a very attractive option, as it will soon be the largest source of carbon available, for the obtainment and storage of carbon. In this context, the optimization of a process that is industrially viable and efficient constitutes a major challenge.

It acquires an unusually high compressibility close to its critical point, where small changes in pressure or temperature rise in significant changes in their properties, which vary between those of gases and liquids. The properties associated with this phase have not yet been sufficiently studied, with respect to the carboxylation of epoxides, however, supercritical CO<sub>2</sub> has already been seen as an excellent and possible solvent and reagent.

Moreover, the efficiency of the single-phase reaction conditions were directly compared with the efficiency obtained for two-phase conditions (liquid-gas). In the latter, particularly when one or more reactants are gases, a substantial increase in the solubility of the gas in organic substrates can be observed. In single phase conditions, the system is totally free of physical barriers.

This study aims at understanding the effect of the pressure, temperature and composition conditions on the efficiency of the reaction, since it is believed to be a key factor in the overall efficiency of the process.

**Keywords:** Carbon Dioxide, Carboxylation, Carbonates, Green Chemistry, Epoxides, Supercritical



1.	Introdução .....	1
1.1.	Objetivo e estrutura desta tese .....	1
1.2.	O Dióxido de Carbono e as suas peculiares características a alta pressão .....	2
1.2.1.	Dióxido de Carbono, Tecnologia Supercrítica e Química Verde .....	2
1.2.2.	Catálise em CO <sub>2</sub> : Líquidos Expandidos vs Condições Supercríticas.....	5
1.3.	O Dióxido de Carbono como fonte abundante de carbono .....	7
1.3.1.	Produção de carbonatos orgânicos a partir de CO <sub>2</sub> e de Epóxidos.....	8
2.	Estado da Arte .....	11
2.1.	A influência das condições operatórias em reações de carboxilação de epóxidos ....	11
2.1.1.	Complexos de Manganês .....	11
2.1.2.	Brometo de Zinco e Líquido Iônico como Co-catalisador .....	14
3.	Materiais e Métodos .....	19
3.1	Reagentes e compostos químicos .....	19
3.2.	A instalação .....	22
3.3.	Esquema em Visio .....	23
3.4.	Método.....	24
3.5.	Métodos analíticos .....	25
4.	Resultados e discussão.....	27
4.1.	Óxido de estireno .....	27
4.1.1.	Identificação do óxido e do carbonato .....	28
4.1.2.	Influência da temperatura na conversão .....	30
4.1.3.	Influência da pressão na conversão .....	31
4.1.4.	Influência do tempo de reação .....	34
4.1.5.	Influência do volume de substrato/comportamento de fases .....	34
4.2.	Óxido de limoneno .....	38
4.2.1.	Identificação do óxido e do carbonato .....	38
4.2.2.	Influência da pressão na conversão .....	40
4.2.3.	Influência do tempo de reação .....	40
4.2.4.	Influência do volume .....	41
4.2.5.	Influência da percentagem de catalisador .....	42
5.	Conclusão .....	43

6. Bibliografia .....	45
-----------------------	----

Figura 1.1 – Diagrama de fases do CO <sub>2</sub> .....	3
Figura 2.1 – Efeito da temperatura na produção de carbonato de estireno (complexos de manganês). .....	13
Figura 2.2 – Influência da pressão na formação de carbonato (Brometo de Zinco e Líquido Iônico). .....	16
Figura 3.1 – Estrutura molecular do Óxido de Estireno.....	19
Figura 3.2 – Estrutura molecular do Óxido de Limoneno.....	19
Figura 3.3 – Estrutura molecular do Brometo de Tetrabutilamônio .....	20
Figura 3.4 – Fotografia da célula de alta pressão. ....	22
Figura 3.5 – Esquema da instalação (em VISIO). ....	23
Figura 4.1 – Espectro de infravermelho do óxido de estireno.....	29
Figura 4.2 – Espectro de infravermelho da Reação 9.....	29
Figura 4.3 – Gráfico da conversão em função da pressão para reações em que se utilizaram 2 ml de substrato, a uma temperatura de 80°C e durante 6 horas. ....	32
Figura 4.4 – Conversão de carbonato em função da pressão (RMN).....	33
Figura 4.5 – Espectro de RMN da Reação 18. ....	35
Figura 4.6 – Conversão de carbonato em função do volume de epóxido (RMN). ....	36
Figura 4.7 – Volume de célula ocupado por 2mL de substrato (Reação 23). ....	37
Figura 4.8 - Volume de célula ocupado por 0,2mL de substrato (Reação 26). ....	37
Figura 4.9 - Espectro de infravermelho do óxido de limoneno.....	39
Figura 4.10 - Espectro de infravermelho da Reação 15. ....	39
Figura 4.11 – Esquema ilustrativo da mudança de cor da solução (Reação 23), antes e depois da introdução do CO <sub>2</sub> . ....	41





Tabela 1.1 – Pontos críticos de várias substâncias.....	2
Tabela 2.1 – Rendimentos e TOF's obtidos de acordo com os diferentes catalisadores (complexos de manganês). .....	12
Tabela 2.2 – Rendimentos obtidos para os vários compostos metálicos (Brometo de Zinco). ....	15
Tabela 2.3 – Influência da temperatura na formação de carbonato (Brometo de Zinco). .....	16
Tabela 4.1 - Dados relativos às reações com óxido de estireno. ....	28
Tabela 4.2 – Conversão de carbonato em função da temperatura: 1mL de substrato, 80 bar, 20h. .....	30
Tabela 4.3 - Conversão de carbonato em função da temperatura: 2mL de substrato, 80 bar, 6h. .....	31
Tabela 4.4 – Conversão em função da temperatura, valores obtidos por GC. ....	32
Tabela 4.5 – Conversão em função da duração, valores obtidos por RMN. ....	34
Tabela 4.6 – Conversão de carbonato em função da pressão e do volume de óxido (RMN). ....	36
Tabela 4.7 – Dados relativos às reações com óxido de limoneno. ....	38
Tabela 4.8 - Conversão de carbonato em função da pressão, 2 ml de substrato, 80°C, 6 h. ....	40
Tabela 4.9 – Conversão de carbonato em função do tempo de reação, 2 ml de substrato, 80°C, 80 bar.....	40
Tabela 4.10 – Conversão de carbonato em função do volume de substrato, 80°C, 80 bar, 6h....	41
Tabela 4.11 – Conversão de carbonato em função da percentagem de catalisador, 80°C, 80 bar. .....	42



# 1. Introdução

## 1.1. Objetivo e estrutura desta tese

O trabalho apresentado nesta tese pretende colmatar uma falta de estudos referente às condições reacionais ( $\text{CO}_2$  + epóxido) a alta pressão, exploradas na literatura. Desta forma, pretende-se verificar laboratorialmente como a conversão dos óxidos é afetada pela variação da pressão, temperatura e composição da mistura em  $\text{CO}_2$ , associados à reação de carboxilação. Para isso, escolheu-se um óxido e um catalisador modelos, o óxido de estireno e o brometo de tetrabutylamónio respetivamente, descrito na literatura como sendo um catalisador eficiente.

Num estudo ainda preliminar foi também utilizado óxido de limoneno, que é um derivado de uma fonte renovável, e que poderá vir a ser usado como substrato na tentativa de produzir um carbonato totalmente derivado de fontes renováveis.

O trabalho desenvolvido está dividido em diferentes capítulos organizados da seguinte forma:

**Capítulo 2** – Estado da Arte – Fez-se uma pesquisa bibliográfica focada especificamente nas condições de pressão, temperatura e composição de  $\text{CO}_2$ , bem como nos seus efeitos nos resultados das reações.

**Capítulo 3** – Materiais e Métodos – Descrevem-se exaustivamente todos os materiais e métodos utilizados durante o trabalho experimental.

**Capítulo 4** – Resultados e Discussão – Apresentam-se e discutem-se os principais resultados, comparando-os com os descritos na bibliografia.

E finalmente no **Capítulo 5** apresentam-se as Conclusões.

Pretende-se desta forma, contribuir para o avanço no estado do conhecimento no que diz respeito à influência das condições operatórias, alargando o intervalo normalmente reportado, pois este é atualmente muito limitado.

## 1.2. O Dióxido de Carbono e as suas peculiares características a alta pressão

### 1.2.1. Dióxido de Carbono, Tecnologia Supercrítica e Química Verde

Desde os anos 80, embora mais fortemente na década seguinte, uma nova tecnologia começou a ser investigada. Trata-se da tecnologia supercrítica, que tem por base o uso de fluídos supercríticos. Os fluídos supercríticos são substâncias com temperaturas e pressões acima das quais não se consegue distinguir a fase líquida da fase gasosa, e que apresentam propriedades interessantes entre as de um líquido e as de um gás. <sup>[1]</sup>

Estes começaram por ser utilizados na extração de produtos biológicos (azeite e vinho, por exemplo) e também em sínteses químicas, como é o caso de reações catalíticas e reações de oxidação, nas quais os fluídos supercríticos atuam como solvente. <sup>[1]</sup>

O ponto crítico de uma substância representa o ponto acima do qual esta se torna um fluído supercrítico, não havendo distinção entre as fases líquidas e gasosa. Nesta fase, a substância apresenta propriedades entre as de um gás e de um líquido – expande-se como um gás, mas possui densidades próximas dos líquidos. Devido ao facto deste tipo de fluídos não possuírem uma fronteira entre as fases líquida e gasosa, não apresentam tensão superficial, e qualquer variação de pressão ou temperatura vai alterar bastante as propriedades da substância, tornando-a mais semelhante a um líquido ou a um gás.

Vários fluídos supercríticos podem ser utilizados como solventes. Alguns exemplos são apresentados na Tabela 1.1 juntamente com os respetivos parâmetros críticos ( $T_c$  e  $P_c$ ) <sup>[2]</sup>.

**Tabela 1.1 – Pontos críticos de várias substâncias.** <sup>[2]</sup>

Substância	Temperatura crítica ( $T_c/K$ )	Pressão crítica ( $P_c/K$ )
Dióxido de carbono	304,3	73,8
Etano	305,4	48,8
Etileno	282,5	50,4
Propano	369,9	42,5
Amónia	405,7	112,8
Água	647,4	220,5

A condições normais de temperatura e pressão – 0°C e 1 atm - o dióxido de carbono comporta-se como um gás no ar, ou como um sólido quando congelado. Se a temperatura e a pressão forem aumentadas até que o ponto crítico seja atingido, o dióxido de carbono passa ao estado supercrítico, adotando propriedades interessantes, de invulgar e elevada compressibilidade. Estas propriedades têm sido muito exploradas na sua utilização como solvente alternativo em diversas aplicações que vão desde a extração até reação, mas também por exemplo em processos de formação de partículas, entre outros.

O dióxido de carbono supercrítico pode ser utilizado na indústria, pois este é um composto presente em grande abundância, como já vimos, e que apresenta uma baixa toxicidade, é económico e produz pouco impacto no ambiente, quando comparado com os solventes tradicionais. Tem um ponto crítico – condições de temperatura e pressão críticas – facilmente atingível, de 31°C e 73,8 bar, sendo bastante estável. É uma fonte natural de carbono, enquadrando-se assim na Química Verde. Todos estes predicados fazem do dióxido de carbono um solvente de eleição.

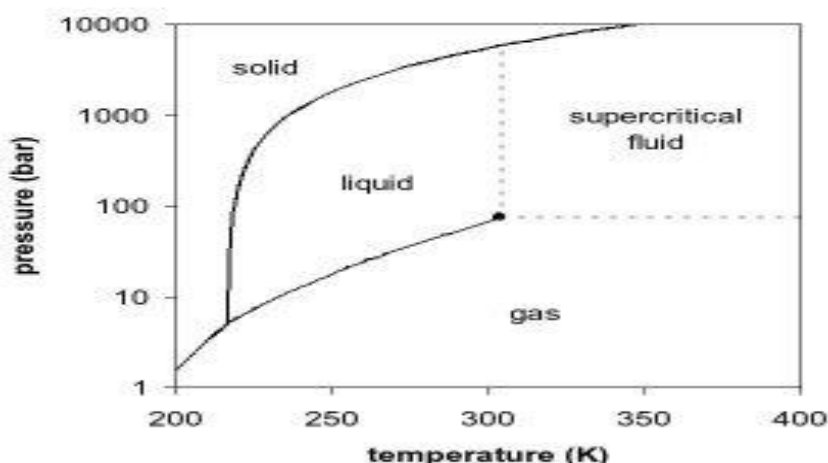


Figura 1.1 – Diagrama de fases do CO<sub>2</sub>.<sup>[3]</sup>

A Química Verde é uma nova filosofia que aborda a Química e as suas aplicações. Tem por base a invenção e a aplicação de produtos químicos e processos que reduzam ou eliminem o uso e a geração de substâncias perigosas.<sup>[4]</sup>

Esta assenta em 12 princípios: <sup>[5]</sup>

1. Prevenir a formação de resíduos
2. Economizar átomos
3. Aplicar metodologias de síntese que não utilizem substâncias tóxicas
4. Desenvolver produtos seguros
5. Eliminar ou tornar seguros solventes e outros auxiliares de reação
6. Minimizar/Otimizar o uso de energia
7. Usar fontes renováveis de matéria-prima
8. Evitar derivatizações desnecessárias
9. Usar catalisadores
10. Desenvolver produtos degradáveis em fim de vida
11. Monitorizar e controlar processos em tempo real
12. Escolher as substâncias presentes em processos químicos de forma a minimizar o potencial de acidentes

Consiste portanto na criação de compostos e processos químicos desenhados para reduzir ou eliminar impactos ambientais negativos, podendo esta lógica ser aplicada à redução de desperdícios, obtenção de produtos não tóxicos, melhorias de eficiência em processos de síntese, entre outros aspetos.

A utilização de dióxido de carbono como matéria-prima na produção de policarbonatos abrange seis (1, 2, 3, 5, 7 e 9) dos doze pontos anteriores, podendo ser assim considerado um “processo verde”, pois insere-se na dita Química Verde, ou Química Sustentável, que consiste na criação de compostos e processos químicos com o intuito de reduzir ou eliminar impactos ambientais.

A utilização de CO<sub>2</sub> como solvente não apresenta apenas vantagens ambientais mas também químicas. São estas vantagens que o tornam um excelente solvente, e que serão de seguida apresentadas: <sup>[6]</sup>

- Não pode ser oxidado

O dióxido de carbono resulta da oxidação de compostos orgânicos, sendo assim apropriado como solvente em reações de adição. O uso de solventes orgânicos em reações nas quais ar ou oxigénio são usados como oxidantes vai originar a formação de subprodutos resultantes da reação destes com o solvente. Sendo inerte à oxidação e não inflamável, o dióxido de carbono é uma alternativa aos solventes tradicionalmente usados na indústria.

- Evita a contaminação

Nos processos bifásicos, existe a possibilidade de contaminação. O dióxido de carbono apresenta-se como uma vantagem neste aspeto, pois uma mistura deste com água não requer remediação.

- Miscível com gases acima de 31°C

Em sistemas com duas ou três fases, a conversão está limitada à facilidade com que o gás se difunde através da interface gás-líquido. Gases como o oxigénio e o hidrogénio são pouco solúveis em líquidos orgânicos e em água, o mesmo não se passa com o CO<sub>2</sub>.

- Apresenta propriedades que permitem a miscibilidade com compostos fluorados e com materiais orgânicos

É solúvel com uma vasta variedade de líquidos orgânicos com baixo peso molecular, mas também com solventes fluorados.

- Apresenta baixa viscosidade

O dióxido de carbono tem uma viscosidade de aproximadamente 1/10 quando comparada com a da água, e deste modo o seu número de Reynolds será dez vezes superior ao da água, o que origina uma excelente transferência de massa. Por outro lado, a tensão superficial do CO<sub>2</sub> é significativamente menor do que a dos solventes orgânicos, logo a difusão dos solutos é bastante mais elevada. De referir ainda que nos casos em que são utilizados catalisadores porosos, a difusão é maior usando dióxido de carbono ao invés de solventes convencionais.

### **1.2.2. Catálise em CO<sub>2</sub>: Líquidos Expandidos vs Condições Supercríticas**

A solubilidade do CO<sub>2</sub> em líquidos orgânicos é usualmente bastante elevada. Como resultado de uma elevada dissolução do CO<sub>2</sub>, o volume da maioria dos líquidos orgânicos expande consideravelmente, formando um líquido expandido, uma outra classe de solventes, que combinam as propriedades benignas do CO<sub>2</sub> com as dos solventes tradicionais. Valores de expansão relativos ( $V/V_0$ ) de 900 a 1000% foram reportados perto da linha crítica da mistura.<sup>[7]</sup> Por outro lado, outras propriedades também se alteram incluindo a viscosidade, tensão superficial, solubilidade de catalisadores e substratos, densidade e polaridade. Estas propriedades podem ainda ser ajustadas variando a composição do CO<sub>2</sub> através do ajustamento da pressão e da temperatura.<sup>[8]</sup>

As vantagens de utilização deste tipo de solventes prendem-se principalmente com uma substancial substituição dos solventes orgânicos por CO<sub>2</sub> denso. Por outro lado, quando comparados com os processos conduzidos numa só fase (em condições supercríticas), a utilização de condições de pressão e temperatura mais moderadas, podem tornar estes sistemas bifásicos mais atrativos, principalmente para a indústria. <sup>[9]</sup>

É neste contexto que surge uma das mais aclamadas vantagens da utilização do CO<sub>2</sub> a alta pressão em catálise, a possibilidade de passar facilmente de um sistema reacional bifásico (líquidos expandido) para um monofásico (condições supercríticas), sendo para isso apenas necessário ajustar as condições operatórias de pressão e temperatura.

Existem inúmeros exemplos na literatura em que uma única fase é a condição mais favorável, mas em algumas circunstâncias foram reportadas reações para as quais, condições heterogêneas aumentaram significativamente a velocidade da reação, bem como a sua seletividade. <sup>[10]</sup> A conclusão da maioria dos autores relativamente à performance de sistemas monofásicos versus bifásicos, é que não existe uma condição universalmente favorável e que temos que considerar o comportamento de fases para cada caso em particular.

O conhecimento do comportamento das fases é no entanto especialmente difícil para sistemas a alta pressão, isto porque as condições de interesse, são como já vimos muito sensíveis a variações de pressão e temperatura, e o próprio ponto crítico que define a fronteira da região supercrítica é uma função da composição, alterando-se por isso ao longo da reação. Embora este seja um tema muito complexo, a maioria dos autores acredita que a peculiaridade destes sistemas abre portas para que seja possível controlar a química das reações, adicionando assim uma nova dimensão à otimização dos processos químicos. <sup>[11]</sup>



### 1.3. O Dióxido de Carbono como fonte abundante de carbono

Nas últimas décadas, a taxa de dióxido de carbono expelido para a atmosfera é preocupante, e sob este ponto de vista, estão a ser feitos esforços para inverter a situação, nomeadamente na indústria química. Aqui, o uso de processos amigos do ambiente – Química Verde – é cada vez mais uma realidade.

Em 2010, foram produzidas 33.7 biliões de toneladas métricas de dióxido de carbono, proveniente de combustíveis fósseis e de cimento - indústria (91%), e de mudanças efetuadas ao nível dos solos, como é o caso de incêndios (9%). Sendo produzido, isto implica que este é libertado, tendo 50% como destino a atmosfera (18.4 biliões de toneladas métricas), e o restante distribuído pela superfície terrestre e pelos oceanos.<sup>[12]</sup>

Desta forma, é fácil perceber que estamos perante uma substância presente em larga escala no nosso planeta, e uma pergunta deve ser feita. Será possível dar-lhe uso prático, evitando por um lado que ele degrade o planeta, como ocorre na questão da camada do ozono, assunto bem presente a todos, e por outro, torná-lo um produto economicamente rentável?

Nos últimos anos, os desenvolvimentos tecnológicos na área da captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> deixam prever que num futuro muito próximo, este vai constituir a fonte de carbono mais abundante e disponível no planeta.

A utilização do dióxido de carbono (em alternativa à utilização de derivados de petróleo) como uma fonte renovável, barata, disponível e não tóxica de carbono para a síntese de compostos orgânicos, constitui assim e cada vez mais um enorme desafio para os cientistas.

De facto, a incorporação do CO<sub>2</sub> num substrato orgânico é um excelente exemplo de um processo sustentável, por providenciar caminhos mais amigos do ambiente para produzir químicos. Este é, aliás, um dos objetivos que constam do plano estratégico para a “Europa 2020”, no qual a investigação e inovação foram colocadas no centro da Estratégia Europa com vista a promover um crescimento inteligente e sustentável. Inclusivamente, o novo Programa-Quadro, denominado de Horizonte 2020 apresenta uma série de novas características com o intuito de promover o crescimento e enfrentar os desafios sociais, sendo um deles especificamente:

*- Ação climática, eficiência na utilização de recursos e matérias-primas;*

Aliás, o financiamento dedicado à ação climática e à eficiência na utilização dos recursos será complementado nos outros objetivos específicos do Programa-Quadro Horizonte 2020, tendo como resultado que, pelo menos, 60% do orçamento total do programa esteja relacionado com o desenvolvimento sustentável. <sup>[13]</sup>

No meio científico, a utilização de CO<sub>2</sub> como matéria-prima, é desde há algum tempo um tópico muito explorado, com um vasto número de publicações, edições especiais e um considerável número de cientistas dedicados a esta área. No entanto, a maioria dos estudos estão focados estritamente no desenvolvimento de novos catalisadores, explorando condições operatórias de pressão e temperatura muito limitadas. Mas, de acordo com desenvolvimentos recentes na área da utilização de CO<sub>2</sub> como solvente verde alternativo em reações químicas, as condições operatórias de pressão e temperatura deste tipo de processos, revelaram ter uma influência drástica nos rendimentos e cinéticas das reações.

De facto, como descrito na secção anterior, devido à elevada compressibilidade do CO<sub>2</sub>, pequenas variações de pressão ou temperatura provocam efeitos dramáticos nas razões entre os reagentes, concentrações em contacto com o catalisador, densidades, viscosidades e difusividades. É de esperar que estes efeitos tenham ainda uma maior relevância quando para além de solvente, o dióxido de carbono seja ele próprio o reagente da reação em causa. No entanto, este parece ser um tópico ainda pouco explorado entre os cientistas da área.

Por outro lado, a utilização mais promissora e consequentemente uma das mais estudada para a utilização de dióxido de carbono como matéria-prima, é a sua reação direta com óxidos para a produção de carbonatos orgânicos, que constituem compostos com bastantes aplicações, como se verá adiante em mais pormenor.

### **1.3.1. Produção de carbonatos orgânicos a partir de CO<sub>2</sub> e de Epóxidos**

Devido à elevada estabilidade da molécula de CO<sub>2</sub>, a sua reatividade é muito baixa, sendo uma das suas utilizações mais promissoras como fonte de carbono, a sua reação com epóxidos, na produção de carbonatos e de policarbonatos orgânicos. Neste caso o dióxido de carbono substitui a utilização de produtos tóxicos e perigosos como o fosgénio.

Os carbonatos orgânicos, como produto da reação do CO<sub>2</sub> com epóxidos, podem ser divididos em carbonatos cíclicos e polímeros, os policarbonatos. Ambos são industrialmente relevantes, em particular os policarbonatos aromáticos que têm uma grande importância para a engenharia de plásticos. Os policarbonatos, polímeros de cadeia longa, formados por grupos

funcionais unidos por grupos carbonato ( $-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$ ), são termoplásticos, podendo assim ser moldados quando sujeitos à temperatura. Os policarbonatos fazem parte considerável da indústria química, fazendo parte da produção de vários produtos, como é o caso dos plásticos, óculos e CD's. São transparentes à luz, transmitindo-a de melhor forma quando comparados com alguns vidros, e são recicláveis.

Os carbonatos cíclicos com cinco carbonos em anel têm uma grande aplicação nesta mesma indústria, estando presentes em diversas aplicações, sendo utilizados como monómeros, solventes apróticos polares (contêm um  $\text{H}^+$  dissociável), sendo ainda intermediários na produção de medicamentos farmacêuticos e pesticidas. Funcionam igualmente como intermediários na síntese de polímeros, nomeadamente o poliuretano, e como eletrólitos nas baterias de lítio.<sup>[14]</sup>

Nos últimos anos, a síntese de carbonatos cíclicos através da ligação de dióxido de carbono aos epóxidos tem vindo a crescer e a ganhar notoriedade, pois este último pode ser incorporado sem formar subprodutos. Os epóxidos contêm um anel equilátero que torna o anel do epóxido altamente tenso, e sob tensão este é bastante mais reativo do que os outros éteres, sendo assim relativamente fácil a formação do carbonato.

Até à data, apenas um pequeno número de epóxidos têm sido estudados como é o caso dos óxidos de estireno, de propileno e de ciclohexano. A possibilidade de utilizar epóxidos derivados de terpenos naturais como sejam o limoneno (subproduto da indústria dos citrinos) é um desafio, pois permitiria obter produtos 100% derivados de fontes renováveis. Esta possibilidade tem sido pouco explorada, apenas dois estudos em que as condições estudadas foram muito limitadas e ainda assim promissoras, foram encontrados na literatura.<sup>[15,16]</sup>

Mas outras reações envolvendo dióxido de carbono e epóxidos têm sido alvo de muitos estudos. Os óxidos mais comumente utilizados são o estireno, o propileno e o ciclohexano. Este tipo de reação precisa de ser catalisada, tendo sido estudados vários tipos de catalisador que podem ser usados na produção dos carbonatos. Há estudos que incidem na utilização de moléculas orgânicas, metais óxidos (catálise heterogénea), metais de transição, halogenetos e mais recentemente, líquidos iónicos. O brometo de tetrabutilamónio (TBAB), é um sal de tetraalquilamónio, de fácil obtenção. Este está indicado na literatura<sup>[16]</sup> como sendo um bom catalisador neste tipo de reações, pois comporta-se como um líquido iónico (os líquidos iónicos estão envolvidos na cicloadição do dióxido de carbono aos epóxidos).

Os sais de tetraalquilamônio podem ter vários aniões associados –  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CNO}^-$  – mas apenas aqueles que contêm um anião haleto são eficazes, ou seja, o TBAB (brometo de tetrabutílamônio) e o TBAI (iodeto de tetrabutílamônio). <sup>[14]</sup> Isto prova a importância da nucleofilicidade do anião no mecanismo. O ião brometo ( $\text{Br}^-$ ) tem uma alta nucleofilicidade, sendo assim o brometo de tetrabutílamônio uma boa opção nas reações de formação de carbonatos.

## **2. Estado da Arte**

### **2.1. A influência das condições operatórias em reações de carboxilação de epóxidos**

Apesar de, como dito anteriormente, as reações de carboxilação de epóxidos, já terem sido alvo de muitos estudos, a maioria destes é pouco abrangente, pois as condições de pressão e temperatura experimentadas são muito limitadas. A principal razão desta restrição de condições, deve-se muito provavelmente à necessidade de equipamento específico, nomeadamente reatores que possam ser sujeitos a pressões elevadas. Deve considerar-se ainda a questão da visualização do meio reacional, que é verdadeiramente a única forma de avaliar o número de fases em coexistência ao longo do tempo de reação. Esta visualização é usualmente conseguida através da utilização de janelas de safira suficientemente espessas para resistirem a pressões elevadas, sendo no entanto estas, instalações, cujo manuseamento tem que ter em conta questões específicas de segurança.

Desta forma, entre os vários trabalhos publicados nesta área, apenas três autores, assumem claramente este tópico do comportamento de fases e da influência das condições, como sendo cruciais para a eficiência final da reação.

De seguida, são apresentados alguns destes estudos publicados e as suas principais conclusões, utilizando diferentes catalisadores.

#### **2.1.1. Complexos de Manganês**

Uma das formas testadas e estudadas para a produção de carbonatos cíclicos prende-se com a reação de complexos de salen-manganésio com o dióxido de carbono (funciona como reagente e solvente), atuando o complexo como catalisador. Num artigo <sup>[17]</sup> de 2007, Alfons Baiker e colaboradores, analisaram esta síntese.

Os complexos salen (= bis (salicilideno) etilenodiamina) podem agrupar Sn, Al, Co, Cr, Zn e outros metais e têm a vantagem de serem baratos e de fácil preparação sintética e de possuírem uma excelente estabilidade térmica e química. Foi utilizada uma autoclave de aço inoxidável passível de ser sujeita a altas pressões, durante três horas, sendo a temperatura da reação de 140°C. A seletividade foi sempre superior a 99%. Foi utilizado óxido de estireno como substrato, e foram explorados vários catalisadores.

**Tabela 2.1 – Rendimentos e TOF's obtidos de acordo com os diferentes catalisadores (complexos de manganês).<sup>[17]</sup>**

<b>Catalisador</b>	<b>Rendimento (%)</b>	<b>TOF (h<sup>-1</sup>)</b>
C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> MnCl.2H <sub>2</sub> O	10	11
C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> MnBr	92	183
C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> MnI.2H <sub>2</sub> O	49	213
C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> MnCl.H <sub>2</sub> O	3	11
C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> MnBr.H <sub>2</sub> O	52	109
C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> MnBr	67	117

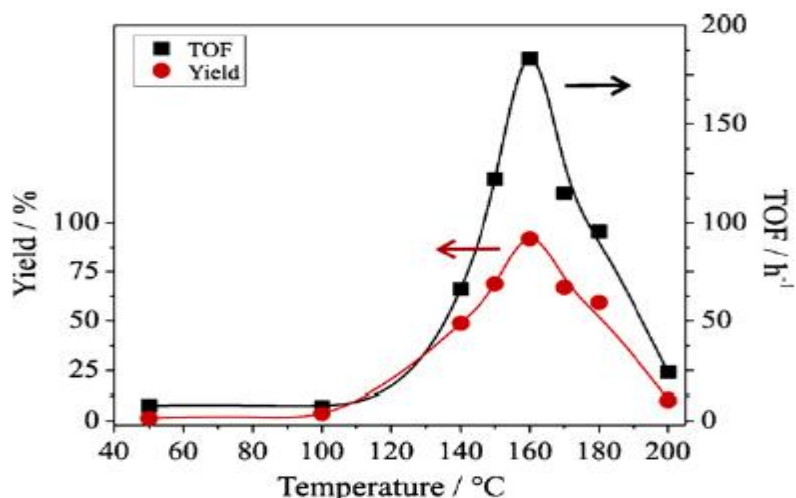
Na Tabela 2.1 indicam-se os resultados obtidos. O rendimento (%) é definido como a quantidade de produto obtido a dividir pela quantidade de produto teórico, e o TOF (turnover frequency) é definido como o número de moles de substrato (neste caso o óxido de estireno) que uma mole de catalisador consegue converter antes de ficar inativa.

Como se pode constatar, os catalisadores que contêm cloro foram os menos eficazes. Isto deve-se ao efeito do anião haleto, pois a atividade do catalisador tem correspondência com a nucleofilicidade do anião, em que  $I^- > Br^- > Cl^-$ . Deste modo, a influência da pressão e da temperatura foram estudadas utilizando o catalisador C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>MnBr.

- **Influência da pressão**

Estando o dióxido de carbono presente como reagente e como solvente, é importante saber como a sua pressão influencia os resultados. Os autores chegaram à conclusão que um rácio de 1:4 (SO:CO<sub>2</sub>) foi aquele que se traduziu num maior rendimento e num maior TOF, ocorrendo a existência de duas fases, uma fase densa com CO<sub>2</sub> na base da autoclave e uma fase gasosa no topo. O aumento da pressão leva a uma diminuição na atividade, e ao contrário do que acontece noutras reações que envolvem dióxido de carbono, a existência de uma única fase supercrítica (quando se aumenta a pressão) é desfavorável.

- **Influência da temperatura**



**Figura 2.1 – Efeito da temperatura na produção de carbonato de estireno (complexos de manganês).** <sup>[17]</sup>

A influência da temperatura foi estudada mantendo os parâmetros de óxido de estireno, dióxido de carbono e catalisador constantes, variando-se apenas a temperatura. As variações no rendimento e no TOF são apresentadas na Figura 2.1.

Os valores máximos são obtidos a uma temperatura de 160°C, temperatura a partir da qual ocorre uma rápida diminuição de produto. Este comportamento pode ser explicado pela ocorrência duma alteração na distribuição dos reagentes a temperaturas mais elevadas. Acima de 160°C, o óxido de estireno dissolve-se mais na fase rica em CO<sub>2</sub> supercrítico e menos na fase do CO<sub>2</sub> líquido expandido, onde a reação tem tendência a ocorrer. Como se verá de seguida, este efeito foi igualmente observado no estudo de comportamento de fases.

- **Influência do comportamento de fases**

Com o intuito de estudar a influência do número de fases na atividade catalítica, os autores realizaram um estudo sobre o comportamento de fases. A adição de dióxido de carbono ao óxido de estireno origina uma expansão da fase líquida, à temperatura ambiente. Com o aumento da temperatura, o conteúdo de CO<sub>2</sub> na fase líquida foi diminuindo de forma continuada.

Quando o rácio  $\text{SO}:\text{CO}_2$  é aumentado para 1:16, a influência da temperatura é ainda mais notada. Com a introdução de  $\text{CO}_2$  e com o aumento da temperatura até  $100^\circ\text{C}$ , o óxido, inicialmente líquido, expande-se. Com o aumento contínuo da temperatura, essa expansão regride.

Com um rácio  $\text{SO}:\text{CO}_2$  de 1:4, a expansão não é tão acentuada, permanecendo constante a altas temperaturas. Isto é favorável à reação pretendida, na medida em que o catalisador se mantém na fase líquida nas condições da reação, onde, à partida, todo o processo catalítico ocorre.

Através de posteriores métodos analíticos, os autores comprovaram o aparecimento de carbonato. Assim, os complexos  $\text{Mn(III)}$ -salen demonstram ter uma boa atividade catalítica na cicloadição do dióxido de carbono ao epóxido. São catalisadores que podem ser facilmente obtidos, são estáveis ao ar, podem ser armazenados sem excessivas precauções e que podem ser imobilizados em sílica e usados como catalisadores heterogêneos. Com estes conseguiram-se obter, como demonstrado, rendimentos superiores a 95% e TOF's de aproximadamente  $200\text{h}^{-1}$ . Sendo conhecidos como catalisadores utilizados na epoxidação de olefinas, uma reação que precede a apresentada neste estudo, podem ser vistos como catalisadores passíveis de ser usados na produção de carbonatos cíclicos, partindo inclusivamente das próprias olefinas.

De referir que apesar de se terem obtido bons valores de conversão, estes apenas ocorrem a altas temperaturas.

### **2.1.2. Brometo de Zinco e Líquido Iónico como Co-catalisador**

Em 2004, Masahiko Arai e colegas publicaram um estudo <sup>[18]</sup> que incidia na utilização de vários metais ou líquidos iónicos tendo em vista a produção dos carbonatos.

Este método pretendia mostrar que a produção de carbonato poderia ser realizada a temperaturas mais baixas, utilizando outro tipo de catalisadores. Para a reação de óxido de estireno com dióxido de carbono, testaram-se vários metais com o líquido iónico cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ( $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ ), de forma a testar a respetiva atividade catalítica, sendo a seletividade de 100%. Os autores utilizaram um reator de aço inoxidável.



De seguida apresentam-se os resultados obtidos para os vários compostos metálicos.

**Tabela 2.2 – Rendimentos obtidos para os vários compostos metálicos (Brometo de Zinco). <sup>[18]</sup>**

Entrada	Composto metálico	Líquido iónico	Rendimento (%)
1	ZnBr <sub>2</sub>	-	Sem reação
2	-	[C <sub>4</sub> <sup>-</sup> mim]Cl	6
3	ZnBr <sub>2</sub>	[C <sub>4</sub> <sup>-</sup> mim]Cl	93
4	ZnBr <sub>2</sub>	[C <sub>4</sub> <sup>-</sup> mim]Cl	82
5	ZnBr <sub>2</sub>	[C <sub>4</sub> <sup>-</sup> mim]Cl	96
6	FeBr <sub>3</sub>	[C <sub>4</sub> <sup>-</sup> mim]Cl	73
7	FeBr <sub>2</sub>	[C <sub>4</sub> <sup>-</sup> mim]Cl	47
8	MgBr <sub>2</sub>	[C <sub>4</sub> <sup>-</sup> mim]Cl	39
9	LiBr	[C <sub>4</sub> <sup>-</sup> mim]Cl	17
10	NaBr	[C <sub>4</sub> <sup>-</sup> mim]Cl	7
11	ZnI <sub>2</sub>	[C <sub>4</sub> <sup>-</sup> mim]Cl	75
12	ZnCl <sub>2</sub>	[C <sub>4</sub> <sup>-</sup> mim]Cl	20
13	ZnO	[C <sub>4</sub> <sup>-</sup> mim]Cl	11

A reação ocorreu durante uma hora, a 80°C e a uma pressão de 140 bar. Foram utilizadas 35 mmol de dióxido de carbono e 0.8 mmol de [C<sub>4</sub><sup>-</sup>mim]Cl, à exceção das amostras 4 e 5 em que foram usadas respetivamente 0.4 e 1.6 mmol.

Como se pode observar na Tabela 2.2, na ausência de líquido iónico não se obtém produto, o que confirma que este tipo de reações necessita de ser catalisada. Obteve-se um maior rendimento quando se dobrou a quantidade de líquido iónico, mas como a diferença é irrelevante, todo o restante estudo foi feito tendo por base as 0.4 mmol, e utilizando como composto metálico o ZnBr<sub>2</sub>.

- **Influência da temperatura**

A influência da temperatura foi testada, variando-se esta entre os 45 e os 100°C, mantendo-se a pressão constante, de forma a ser possível tirar uma conclusão de qual a temperatura ótima para a formação de carbonato.

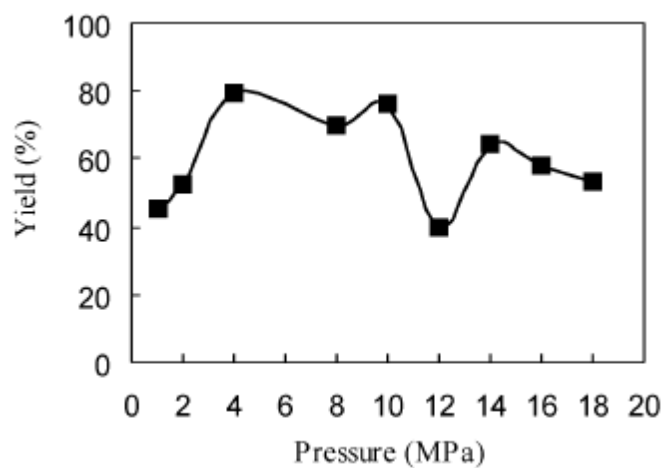
**Tabela 2.3 – Influência da temperatura na formação de carbonato (Brometo de Zinco).<sup>[18]</sup>**

Entrada	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Seletividade (%)	Rendimento (%)
1	100	1	100	100
2	80	1	100	93
3	80	2	100	100
4	60	3	100	75
5	45	3	100	19

Como se pode ver na entrada 1 da Tabela 2.3, o rendimento foi de 100%, e deste modo todo o estireno foi convertido em carbonato. Este parâmetro diminui com a diminuição da temperatura, mas em reações mais longas (três horas) a uma temperatura mais baixa (60°C) também é possível obter uma boa conversão.

- **Influência da pressão**

A pressão é um fator importante neste tipo de sínteses, na medida da qual é útil saber qual a pressão ideal a ser usada, de modo a não usar um reagente, neste caso CO<sub>2</sub>, em excesso. O gráfico que ilustra a variação do rendimento em função da pressão encontra-se abaixo:



**Figura 2.2 – Influência da pressão na formação de carbonato (Brometo de Zinco e Líquido Iônico), 80°C.<sup>[18]</sup>**

O rendimento de carbonato de estireno aumenta de 10 até 40 bar (10 bar = 1 MPa), mas a pressões acima deste valor e até um máximo de 180, o comportamento não é homogêneo, ocorrendo a conversão mais baixa a uma pressão de 120 bar. Artigos teóricos anteriores a este estudo sugerem que a concentração de dióxido de carbono na fase rica em líquido iônico é um fator importante. Segundo este, o aumento do rendimento a baixas pressões (até 40 bar) deve-se ao aumento da concentração de dióxido de carbono, e a sua diminuição a pressões mais altas (acima de 140 bar) à diluição originada pelo excessivo aumento da quantidade de CO<sub>2</sub>. No entanto, não são dadas razões que expliquem o comportamento verificado nas pressões intermédias.

- **Influência do comportamento de fases**

De forma a tentarem perceber este tipo de comportamento, os autores analisaram o comportamento de fases. Este, comportamento e mesmo o número de fases varia com a temperatura.

Num intervalo de pressões de 40 a 140 bar, existiam duas fases (uma fase rica em CO<sub>2</sub>, gasosa, e uma fase líquida que contém o óxido, o catalisador e o líquido iônico), mas quando esta era aumentada até 180 bar, apenas existia uma fase única, onde a reação ocorre homogeneamente, ao contrário do que se passa nas pressões mais baixas, em que a reação pode ocorrer em qualquer uma das fases.

A solubilidade do óxido de estireno, do ZnBr<sub>2</sub> e do [C<sub>4</sub>mim]Cl na fase gasosa tende a aumentar com o aumento da pressão do dióxido de carbono, logo um aumento desta mesma pressão fará com que a reação ocorra principalmente na fase gasosa, ao invés de ocorrer na fase líquida. A conversão depende de vários fatores – volume de cada fase presente, concentração de cada reagente, atividade catalítica e cinética das fases – o que implica que esta não seja uma reação simples. A variação das fases pode ser explicada, como já foi referido, pelo aumento da concentração de dióxido de carbono e pelo efeito de diluição, mas há uma carência de estudos pelo que não é possível afirmar com certeza o porquê deste comportamento. No entanto sabe-se que a reação ocorrer na fase líquida e/ou na fase gasosa rica em CO<sub>2</sub> conduz a diferentes resultados.

Os autores concluem que a reação do brometo de zinco com o líquido iónico na presença de dióxido de carbono é um método bastante promissor na produção de carbonatos, na medida em que as conversões obtidas são bastante elevadas. Utilizando um processo em que a economia de átomos é elevada e sob condições suaves (temperaturas e pressões não muito elevadas e durante um curto intervalo de tempo), é possível obter-se um elevado rendimento, evitando-se o uso de solventes orgânicos e utilizando-se um catalisador (líquido iónico mais complexo metálico) fácil de separar e reciclar.

### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1 Reagentes e compostos químicos

Para levar a cabo esta experiência e de forma a obter-se o produto desejado, foram utilizados os seguintes reagentes:

- **Óxido de estireno**

Marca: Sigma Aldrich

Pureza: 97%

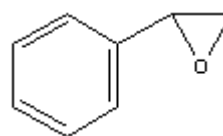
Número CAS: 96-09-3

Fórmula molecular:  $C_8H_8O$

Peso molecular: 120.15g/mol

Densidade relativa: 1.054g/cm<sup>3</sup> a 25°C

Ponto de ebulição: 194°C



**Figura 3.1 – Estrutura molecular do Óxido de Estireno**

- **(+)- Óxido de limoneno, mistura de cis e trans**

Marca: Sigma Aldrich

Pureza: 97%

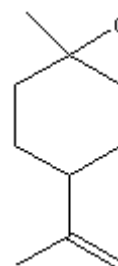
Número CAS: 203719-54-4

Fórmula molecular:  $C_{10}H_{16}O$

Peso molecular: 152.23g/mol

Densidade relativa: 0.929g/cm<sup>3</sup> a 25°C

Ponto de ebulição: 113-114°C



**Figura 3.2 – Estrutura molecular do Óxido de Limoneno**

- **Brometo de Tetrabutilamónio**

Marca: Sigma Aldrich

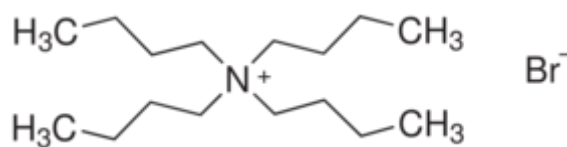
Pureza:  $\geq 98\%$

Número CAS: 1643-19-2

Fórmula molecular:  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{Br})$

Peso molecular: 322.37g/mol

Densidade relativa: 1.15g/cm<sup>3</sup> a 25°C



**Figura 3.3 – Estrutura molecular do Brometo de Tetrabutilamónio**

- **Peneiras moleculares**

Marca: Merck

Diâmetro das moléculas: 0.3nm

- **Dióxido de Carbono**

Marca: Air Liquid

Pureza: 99.998% mol

Número CAS: 000124-38-9

Fórmula molecular: CO<sub>2</sub>

Peso molecular: 44.01g/mol

Densidade relativa: 1.52g/cm<sup>3</sup> a 25°C

- **Acetona**

Marca: Sigma Aldrich

Pureza:  $\geq 99.5\%$

Número CAS: 67-64-1

Fórmula molecular:  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$

Peso molecular: 58.08g/mol

Densidade relativa: 0.791g/cm<sup>3</sup> a 25°C

- **Hexano**

Marca: Sigma Aldrich

Pureza:  $\geq 97\%$

Número CAS: 110-54-3

Fórmula molecular:  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$

Peso molecular: 86.18g/mol

- **Nonano**

Marca: Sigma Aldrich

Pureza: 99%

Número CAS: 111-84-2

Fórmula molecular:  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$

Peso molecular: 128.26g/mol

- **Clorofórmio deuterado**

Marca: Sigma Aldrich

Pureza: 99.8% (atom D)

Número CAS: 865-49-6

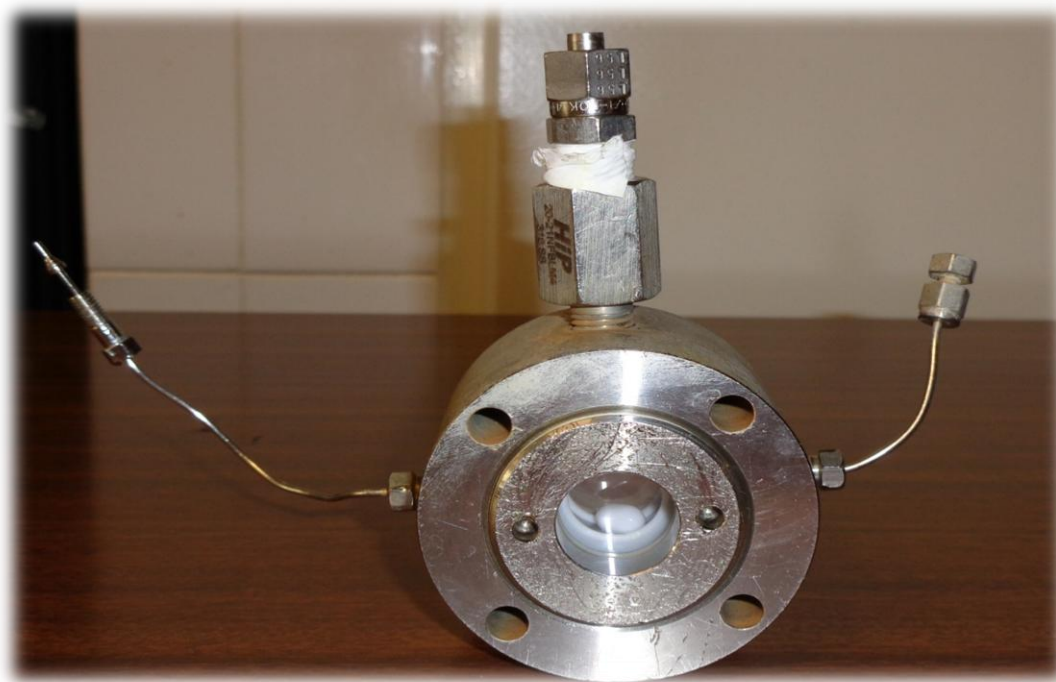
Fórmula molecular:  $\text{CCl}_3\text{D}$

Peso molecular: 120.38g/mol

Densidade relativa: 1.50g/cm<sup>3</sup> a 25°C

### **3.2. A instalação**

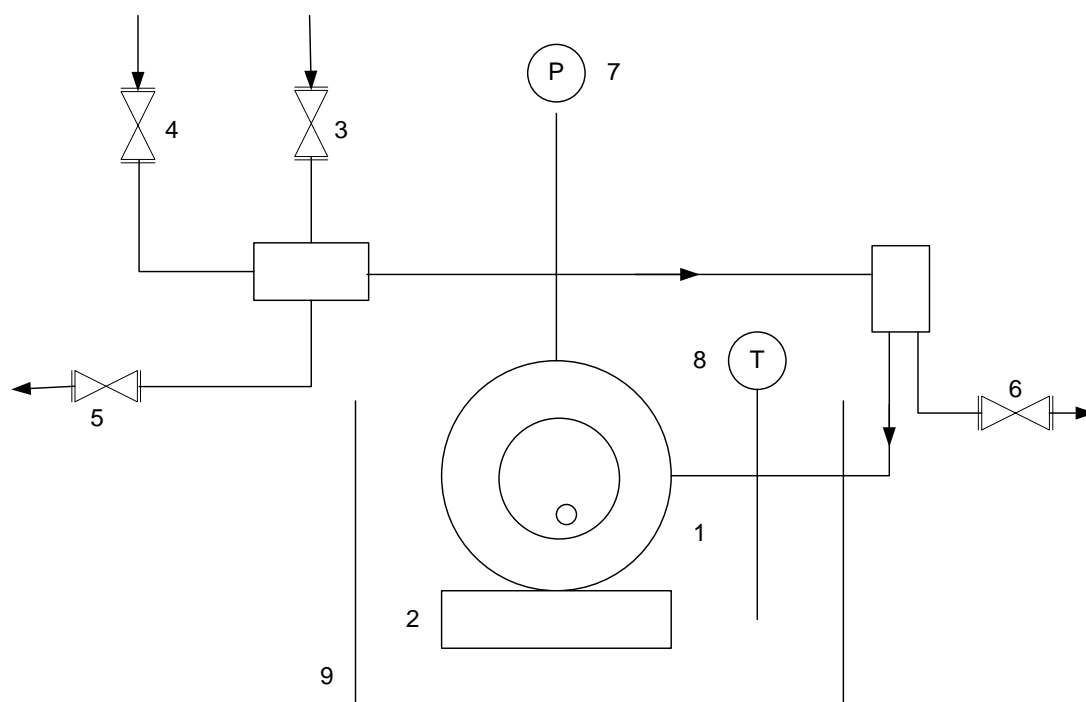
A instalação consiste numa célula de alta pressão, de aço inoxidável de fabrico próprio e com aproximadamente 5cm<sup>3</sup>, que foi sujeita às pressões pretendidas. Esta contém uma safira em cada um dos dois lados, sendo assim possível visualizar as mudanças de fase durante a reação. De forma a aumentar a colisão das moléculas e deste modo melhorar a reação, dentro da célula colocou-se um agitador magnético.



**Figura 3.4 – Fotografia da célula de alta pressão.**



### 3.3. Esquema em Visio



**Figura 3.5 – Esquema da instalação (em VISIO).**

Legenda:

- 1 – Célula de alta pressão
- 2 – Placa de agitação
- 3 – Válvula de introdução do CO<sub>2</sub>
- 4 – Válvula de injeção do substrato
- 5 – Válvula de despressurização
- 6 – Válvula de recolha
- 7 – Medidor de pressão
- 8 – Termómetro
- 9 – Banho de água termostaticado

### 3.4. Método

O método experimental utilizado consistiu na introdução do substrato (óxido de estireno ou óxido de limoneno) na célula de alta pressão na quantidade desejada, sendo o catalisador previamente dissolvido no substrato.

Foi sempre utilizado 1% de brometo de tetrabutylamónio relativamente ao óxido, no caso do estireno, mas no caso do óxido de limoneno, esta variou de 1 a 10%. Então, o dióxido de carbono era adicionado à solução anterior.

De seguida descrever-se-á todo o processo de forma mais minuciosa:

1º O banho era aquecido desde a temperatura ambiente até à temperatura pretendida (na maioria dos casos 80°C) o que levava aproximadamente duas horas. De referir que a autoclave era colocada num aquário cheio de água, pois esta é uma boa forma de manter a temperatura da reação constante ao longo do tempo.

2º Enquanto o banho aquecia, a solução era preparada. O catalisador era pesado numa balança METTLER AE 160 com uma precisão de quatro casas decimais e o óxido medido com uma micropipeta. A solução era então levada a agitação de forma a facilitar a dissolução do catalisador no óxido.

3º Quando o banho se encontrava à temperatura desejada, a autoclave era colocada dentro de água e a solução óxido+catalisador injetada para o seu interior.

4º O passo seguinte prendia-se com a adição do dióxido de carbono na pressão pretendida para cada experiência. Como a linha de dióxido de carbono apenas suportava uma pressão de 50 bar, o aumento da pressão era feito com o auxílio dum compressor. A pressão e a temperatura eram controladas regularmente de forma a garantir que as condições da reação se mantinham constantes, estando a solução em constante agitação.

5º Quando a reação chegava ao fim, a agitação era interrompida e era efetuada a despressurização para um balão de recolha submerso num banho de gelo.

6º A água era retirada do aquário e a autoclave era aberta de forma a recolher o produto obtido.

7º O produto era armazenado num frasco e colocado no congelador, para que a reação cessasse.

8º No dia, seguinte o frasco de armazenamento era retirado do frio, e quando a solução se encontrasse à temperatura ambiente, eram efetuados os testes pretendidos – GC, RMN e IV.

### **3.5. Métodos analíticos**

Foram utilizados três métodos de análise: IV, RMN e GC. Os espectros de infravermelho foram realizados num espectrofotómetro Perkin Elmer 683, os espectros de ressonância magnética nuclear num espectrómetro Brüker, modelo ARX 400 (400 MHz) e os cromatogramas gasosos obtidos num cromatógrafo gasoso Varian/Chrompack CP-3800, existentes no Departamento de Química da Faculdade.

De forma a testar o erro associado aos valores obtidos pelo GC, bem como o erro associado às medições, executaram-se três análises de uma reação feita a partir de óxido de estireno (Reação 23) e obteve-se um erro máximo de 4.7%.



## **4. Resultados e discussão**

Neste capítulo discutir-se-ão os resultados obtidos neste estudo, no que à formação de carbonato diz respeito. Primeiramente será apresentada uma tabela geral relativa a todas as reações, e depois entrar-se-á em mais detalhe, analisando os resultados obtidos pelas várias formas de análise – GC, RMN e IV, e como estes variam em função de vários fatores - volume de óxido, percentagem de catalisador, temperatura da reação, pressão de dióxido de carbono e duração do ensaio.

### **4.1. Óxido de estireno**

Como já referido anteriormente, a quantidade de catalisador utilizada foi de 1% relativamente ao óxido. Isto significa que, por exemplo para 2mL de óxido, foram utilizadas 0,056g de brometo de tetrabutílamónio.

Serão apresentados os dados relativos a cada reação, sendo indicadas quer as condições (temperatura, pressão de dióxido de carbono, volume de substrato, duração e catalisador utilizado), quer as conversões e rendimentos obtidos para cada reação, sendo estes calculadas por GC ou por RMN, respetivamente.

A numeração não é linear devido a se ter alternado as reações dos óxidos de estireno e de limoneno durante a execução deste estudo.

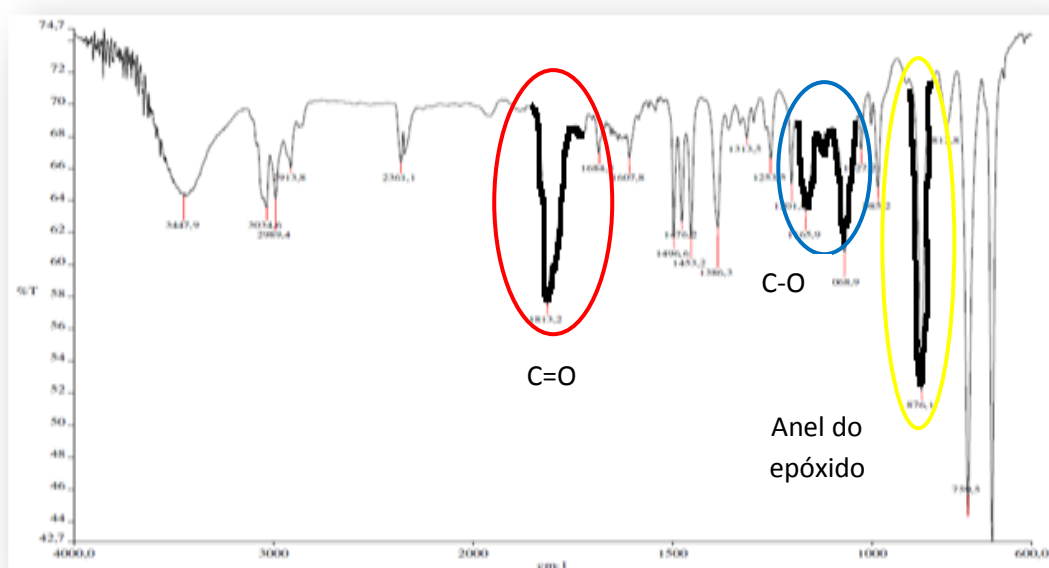
**Tabela 4.1 - Dados relativos às reações com óxido de estireno.**

<b>Reação</b>	<b>Volume de óxido (mL)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Duração (h)</b>	<b>Pressão (bar)</b>	<b>Conversão (%)</b>	<b>Rendimento (%)</b>
18	0,2	80	6	80		52
20	0,2	80	6	150		40
26	0,2	80	6	180		48
17	0,5	80	6	80		42
2	1	50	20	80		14
4	1	60	20	80		36
7	2	60	20	80	30	
8	2	60	6	80		15
9	2	80	6	80	40	32
24	2	80	6	100	72	29
13	2	80	6	125	53	39
11	2	80	6	150	33	31
23	2	80	6	160	46	22
12	2	80	6	180	62	39

Na Tabela 4.1 indicam-se os fatores variáveis na síntese do carbonato de estireno. O volume de substrato variou de 0,2 a 2mL, a temperatura de 50 a 80°C, a pressão de CO<sub>2</sub> de 80 (1160 psi) a 180 bar (2610 psi) e o tempo de reação foi de 6 ou de 20 horas.

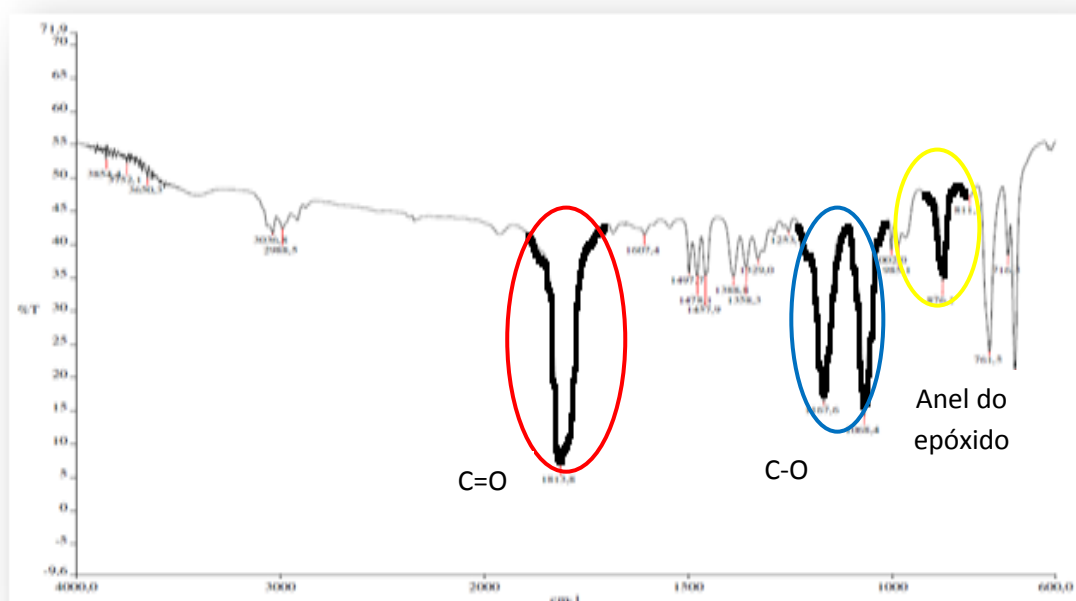
#### **4.1.1. Identificação do óxido e do carbonato**

O primeiro passo foi obter o espectro de infravermelho do epóxido. Desta forma, seria possível compará-lo posteriormente com o espectro do produto obtido, e confirmar ou não o aparecimento de carbonato. A Figura 4.1 representa o espectro do óxido de estireno.



**Figura 4.1 – Espectro de infravermelho do óxido de estireno.**

A Figura 4.2, apresentada de seguida, representa o espectro de infravermelho obtido para a Reação 9, realizada a uma temperatura de 80°C e uma pressão e 80 bar.



**Figura 4.2 – Espectro de infravermelho da Reação 9.**

A literatura indica que aquando da formação de carbonato, ocorre um aumento da intensidade de determinadas bandas. Comparando os espectros do óxido e do carbonato, é possível verificar um aumento da transmitância da banda situada a  $1813\text{ cm}^{-1}$ , correspondente à ligação C=O. O mesmo se passa com as bandas situadas nos comprimentos de onda  $1068$  e  $1167\text{ cm}^{-1}$ . Relativamente à banda situada a  $876\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao anel do epóxido, constata-se uma diminuição na sua intensidade.

Desta forma, comprovou-se a formação de carbonato de estireno. Para uma análise mais rigorosa das conversões de produto obtidas em cada reação, recorreu-se à análise por cromatografia gasosa (GC) e por ressonância magnética nuclear (RMN). No seguinte subcapítulo, são indicados os detalhes de cada reação e os resultados obtidos, bem como a influência dos vários parâmetros nesta.

#### **4.1.2. Influência da temperatura na conversão**

A temperatura foi o fator que primeiramente se quis controlar, de forma a estabelecer a temperatura ótima de operação, já que a instalação experimental disponível não permite atingir temperaturas muito elevadas. A temperatura da instalação estava limitada a  $80^{\circ}\text{C}$ , e como tal, testou-se se o aparecimento de carbonato seria superior a uma temperatura menor, o que não se verificou, como se verá de seguida.

Pelos resultados obtidos, é possível tirar ilações sobre a forma como a temperatura pode afetar o rendimento. A tabela seguinte diz respeito à análise efetuada por RMN das Reações 2 e 4. Nestas, foi utilizado 1mL de substrato, para uma pressão de 80 bar, durante 20 horas.

**Tabela 4.2 – Rendimento em carbonato em função da temperatura: 1mL de substrato, 80 bar, 20h.**

<b>Reação</b>	<b>Temperatura (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	<b>Rendimento (%)</b>
2	50	14
4	60	36

Pode verificar-se pelos resultados expressos na Tabela 4.2, que um aumento de temperatura de  $10^{\circ}\text{C}$  resultou num aumento de rendimento de 22%.



De referir que estas temperaturas são baixas para este tipo de reação, e que provavelmente um aumento das mesmas, para 80°C, e mantendo as 20 horas de reação, levaria a rendimentos mais elevados.

**Tabela 4.3 - Rendimento em carbonato em função da temperatura: 2mL de substrato, 80 bar, 6h.**

<b>Reação</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Rendimento (%)</b>
8	60	15
9	80	32

Nas reações representadas na Tabela 4.3, apenas a pressão se manteve relativamente aos dados da tabela anterior, O volume de substrato utilizado foi de 2mL e o tempo de reação consideravelmente mais curto – 6 horas. Verificou-se novamente um aumento no rendimento com o aumento da temperatura, logo a reação é favorecida por temperaturas mais elevadas. Desta forma, fixaram-se os 80°C como o valor standard para as reações.

Dos dados destas duas tabelas podemos tirar que provavelmente realizar as reações a 80°C durante 20 horas seria o ideal, mas isto foi impossível de realizar devido a questões de segurança.

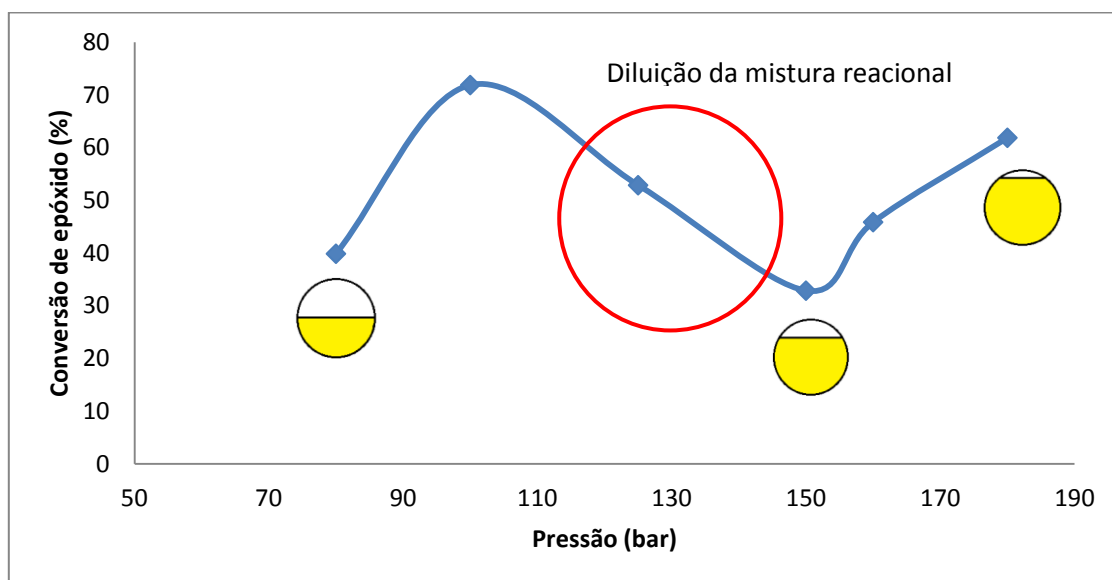
#### **4.1.3. Influência da pressão na conversão**

A pressão é um dos fatores que mais fortemente afeta a conversão de carbonato. Tal está referido na literatura, tal como indicado no Capítulo 2, e também foi comprovado com este estudo. De seguida apresenta-se o gráfico e a tabela que traduzem as variações obtidas, tendo sido os resultados obtidos por GC.

**Tabela 4.4 – Conversão em função da temperatura, valores obtidos por GC.**

Reação	Pressão (bar)	Conversão (%)
9	80	40
24	100	72
13	125	53
11	150	33
23	160	46
12	180	62

Em todas, foi utilizado um volume de substrato de 2mL, durante seis horas e a uma temperatura de 80°C. Os dados da tabela anterior encontram-se apresentados de seguida, sob a forma de gráfico, de forma a ser mais fácil interpretar os resultados.



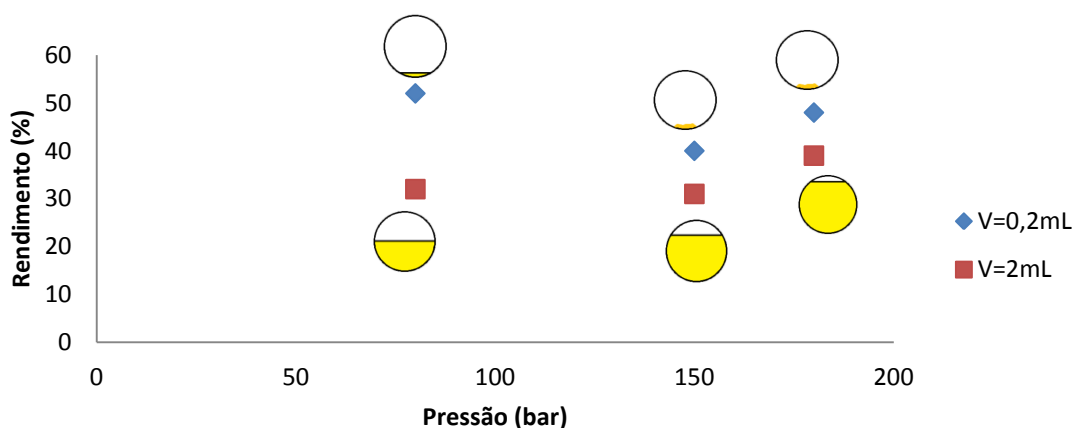
**Figura 4.3 – Gráfico da conversão em função da pressão para reações em que se utilizaram 2 ml de substrato, a uma temperatura de 80°C e durante 6 horas.**

Como se pode observar, a conversão máxima é atingida a uma pressão de 100 bar (Reação 24), ponto a partir do qual a conversão baixa até atingir um valor mínimo de 30% a 150 bar. Aumentando a pressão acima dos 150 bar, a conversão aumenta novamente, e essa tendência mantém-se até 180 bar, pressão máxima testada. Dos resultados experimentais obtidos, inicialmente estamos numa zona em que a adição de CO<sub>2</sub> provoca a diluição da mistura reacional e a diminuição da conversão (como já foi descrito na literatura). No entanto, à medida

que nos aproximamos da região supercrítica da mistura, a conversão volta a subir consideravelmente.

Além da análise por GC, as amostras também foram analisadas por RMN, tendo algumas percentagens variado em relação ao GC, sempre mais elevadas, o que se explica por serem métodos diferentes, e também pelos erros que estão associados às próprias análises. Para além disso deve ser realçado o facto de por GC se estar a analisar a conversão total, ao passo que no RMN se está a analisar a seletividade da reação.

O gráfico da figura 4.4, que se pode ver de seguida e que expressa os rendimentos obtidos por RMN, mostra o comportamento da conversão de carbonato em função da pressão de  $\text{CO}_2$ , para diferentes volumes de substrato.



**Figura 4.4 – Conversão de carbonato em função da pressão (RMN).**

O comportamento é diferente nos dois casos – 0,2 e 2mL. No caso do volume maior, não existe uma diferença considerável da conversão nas pressões de 80 e 150 bar, subindo esta quando a pressão é de 180 bar. No caso do volume menor, ocorre um decréscimo de 80 para 150 bar, altura em que ocorre também uma mudança de sistema bifásico para condições supercríticas, e a tendência de subida mantém-se para os 180 bar.

Do gráfico, outro pormenor se realça. Quando a mistura reacional está em condições supercríticas, o rendimento a 180 bar é menor quando comparado com a pressão a 80 bar. Isto não ocorre para um volume de 2mL, em que o líquido está expandido. Aqui, uma pressão mais elevada favorece o aparecimento de produto.

Deve-se ainda ter em conta que estamos perante processos catalíticos diferentes. Quando se utilizam 2 ml de substrato e para todas as pressões experimentadas, temos um sistema reacional bifásico, em que a fase reacional é um líquido expandido no qual o catalisador está totalmente dissolvido, catálise homogénea. Já no caso em que se utilizam 0.2 ml de substrato e para as pressões de 150 e 180 bar (condições supercríticas), estamos perante uma catálise heterogénea, já que o catalisador é totalmente insolúvel no CO<sub>2</sub>. Temos ainda que salientar que o ponto de fusão deste catalisador diminui com a influência da pressão de CO<sub>2</sub>, pelo que a 80°C e a 150 bar o catalisador se encontra no estado líquido (o que é aliás visível experimentalmente). Desta forma o catalisador constitui uma fase líquida densa com a qual é possível (a avaliar pelos resultados obtidos) estabelecer transferência de massa, a qual parece ainda ser favorecida pelo aumento da pressão.

#### 4.1.4. Influência do tempo de reação

O tempo de reação foi outro parâmetro estudado, sendo possível analisar o comportamento das Reações 4 e 8. Como se pode observar na tabela, na Reação 8, cuja duração foi de seis horas, o rendimento obtido foi de 15%, ao passo que o aumento da duração para vinte horas (Reação 4) levou a um rendimento de 36%. Estas Reações foram realizadas a 60°C e 80 bar.

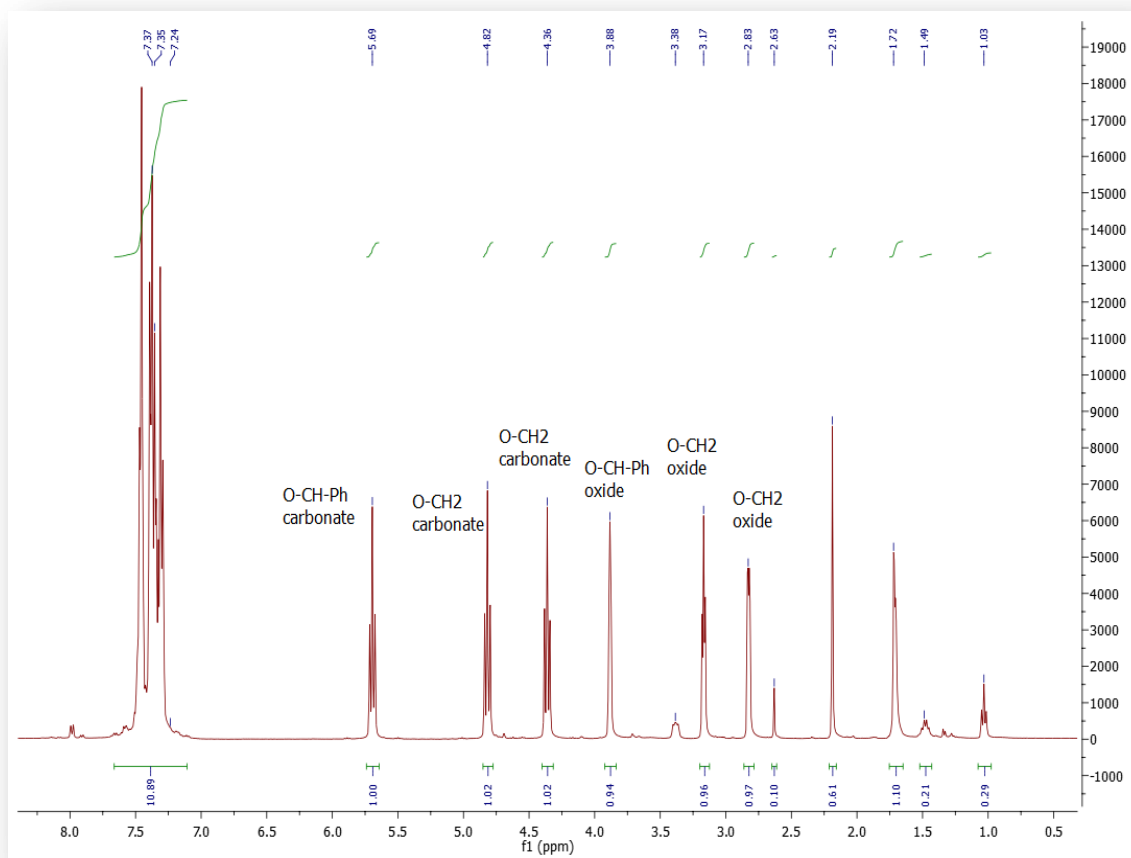
**Tabela 4.5 – Rendimento em função da duração, valores obtidos por RMN.**

<b>Reação</b>	<b>Duração (horas)</b>	<b>Rendimento (%)</b>
8	6	15
4	20	36

Assim, um maior tempo de reação conduz a maiores conversões de carbonato.

#### 4.1.5. Influência do volume de substrato/comportamento de fases

Conforme referido anteriormente, além do método da cromatografia gasosa, os rendimentos também foram obtidos por RMN. De seguida apresenta-se um espectro de RMN para uma das reações com óxido de estireno.



**Figura 4.5 – Espectro de RMN da Reacção18.**

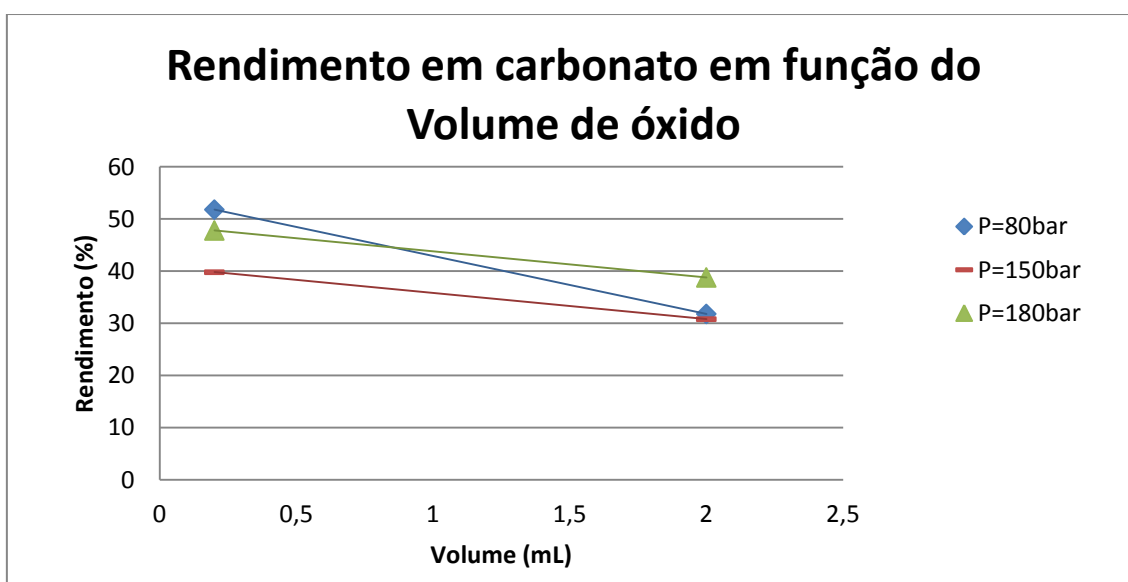
As conversões foram calculadas comparando o pico das bandas correspondentes à ligação O-CH do carbonato com a ligação O-CH do epóxido.

Sabe-se que o volume de substrato (composição da mistura) vai influenciar a reatividade do sistema e portanto o rendimento da reação. No caso dum volume baixo, de 0,2mL, e para 150 e 180 bar (condições supercríticas) temos uma composição mais rica em CO<sub>2</sub>. Para além disso, tem-se a existência duma fase densa de catalisador em contacto com a fase reacional e portanto uma catálise heterogénea. No caso dum volume superior, de 2mL, a composição da mistura reacional é menos rica em CO<sub>2</sub>, está-se na presença de um sistema reacional bifásico e de uma catálise homogénea, uma vez que o catalisador está totalmente dissolvido no substrato – líquido expandido.

**Tabela 4.6 – Rendimento em carbonato em função da pressão e do volume de óxido (RMN).**

Reação	Pressão (bar)	Óxido de estireno (mL/ mmol)	Rendimento (%)
18	80	0,2/ 1.75	52
9	80	2/ 17.54	32
20	150	0,2/ 1.75	40
11	150	2/ 17.54	31
26	180	0,2/ 1.75	48
12	180	2/ 17.54	39

A Tabela 4.6 mostra os rendimentos obtidos em função da pressão e do volume de substrato, estando estes igualmente representados no gráfico da Figura 4.6.

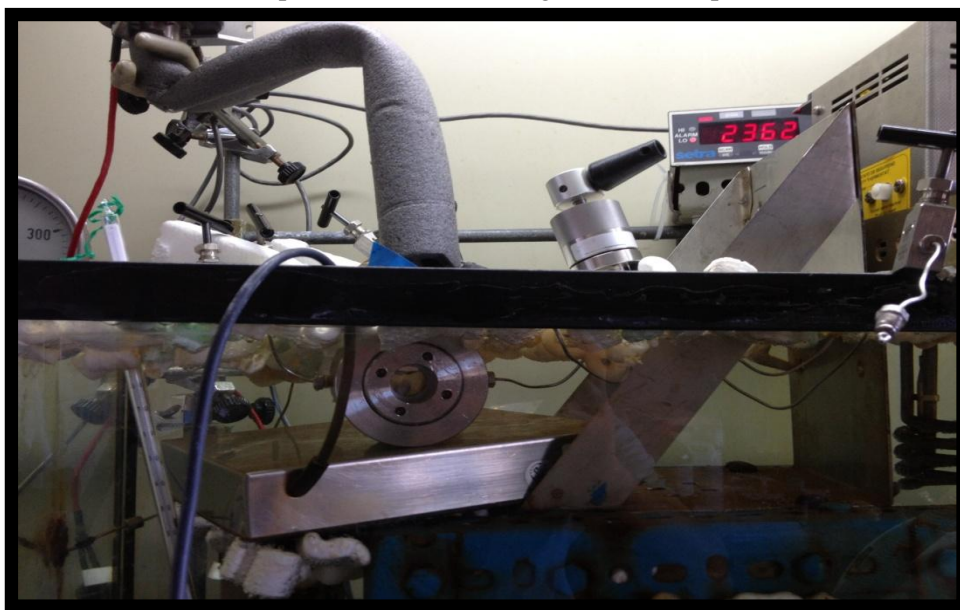


**Figura 4.6 – Rendimento em carbonato em função do volume de epóxido (RMN).**

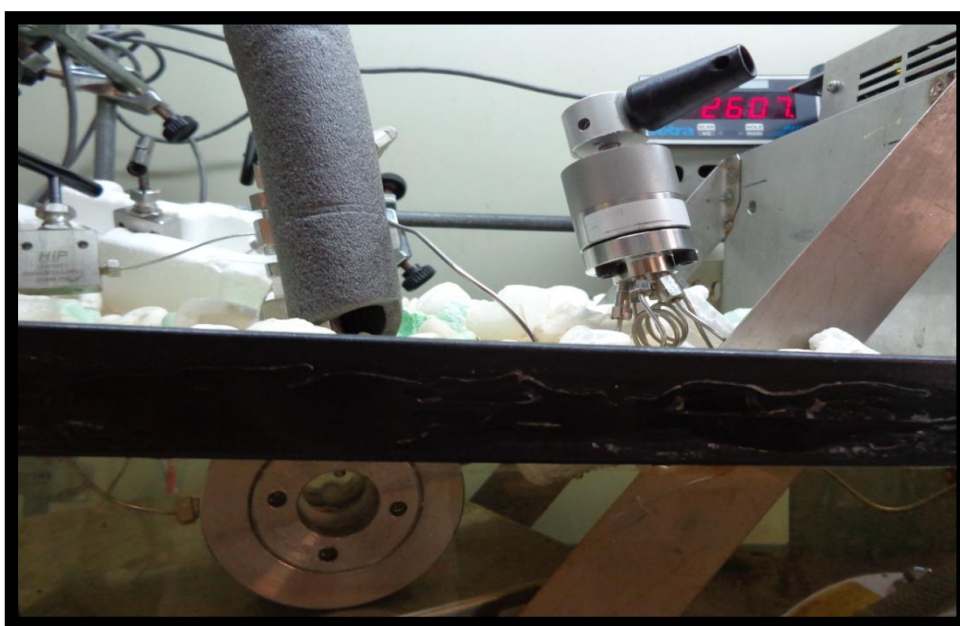
É possível constatar pela Figura 4.6, que mantendo a pressão constante (a 150 e 180 bar), o rendimento em carbonato é sempre superior quando se está na fase supercrítica (0,2mL) e também é sempre maior para a pressão mais elevada de 180 bar. O declive das retas relativas às pressões de 150 e 180 bar apresentam o mesmo valor. No entanto, para uma pressão mais baixa, de 80 bar, o decréscimo na formação de produto é mais acentuado. Para esta pressão estamos em ambos os casos perante um sistema bifásico, sendo que para um volume de substrato de 0.2, temos uma mistura com uma composição muito mais rica em CO<sub>2</sub>, nestas condições o líquido ainda não se encontra expandido, o que parece favorecer a formação de produto.

Nas Figura 4.7 e 4.8, relativas respetivamente às Reações 23 e 26, é possível verificar-se o volume ocupado pela mistura substrato/ $\text{CO}_2$  quando o volume é maior ou menor.

No caso em que existe um maior volume, a célula está quase totalmente preenchida com líquido (isto varia com a maior ou menor pressão) – líquido expandido, em que o gás se dissolve no líquido. No outro caso, onde existe um menor volume (0,2mL), a célula contém pouco substrato, e neste caso é o líquido a difundir-se no gás – fluído supercrítico.



**Figura 4.7 – Volume de célula ocupado por 2mL de substrato (Reação 23).**



**Figura 4.8 - Volume de célula ocupado por 0,2mL de substrato (Reação 26).**

## 4.2. Óxido de limoneno

Nesta tese, o óxido de limoneno também foi estudado, embora de uma forma ainda preliminar. Na Tabela 4.7, encontra-se a descrição das condições de cada reação. Aos dados já enunciados para o óxido de estireno, acresce no caso do óxido de limoneno, a percentagem de catalisador. Esta variou de 1 a 10% relativamente ao óxido.

**Tabela 4.7 – Dados relativos às reações com óxido de limoneno.**

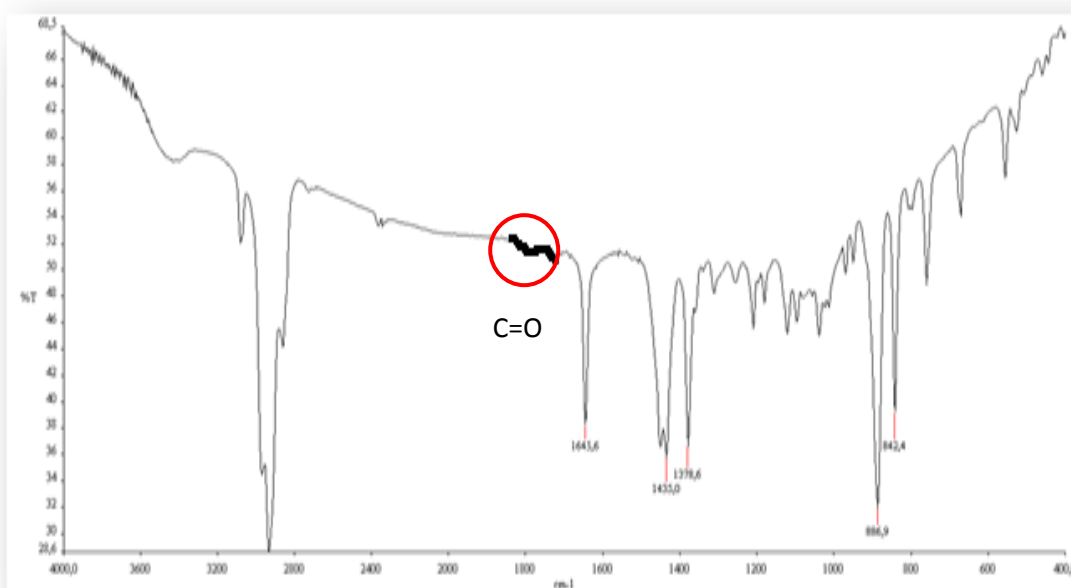
<b>Reação</b>	<b>Volume de óxido (mL)</b>	<b>Catalisador (%)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Duração (h)</b>	<b>Pressão (bar)</b>	<b>Conversão (%)</b>
21	0,5	1	80	6	85	37
22	0,5	5	80	6	95	44
25	0,5	10	60	20	85	62
16	2	1	80	2	80	38
15	2	1	80	6	90	53
14	2	1	80	6	120	42

Relativamente ao estudo das variáveis, no caso do limoneno não foi estudada diretamente a possível influência da temperatura.

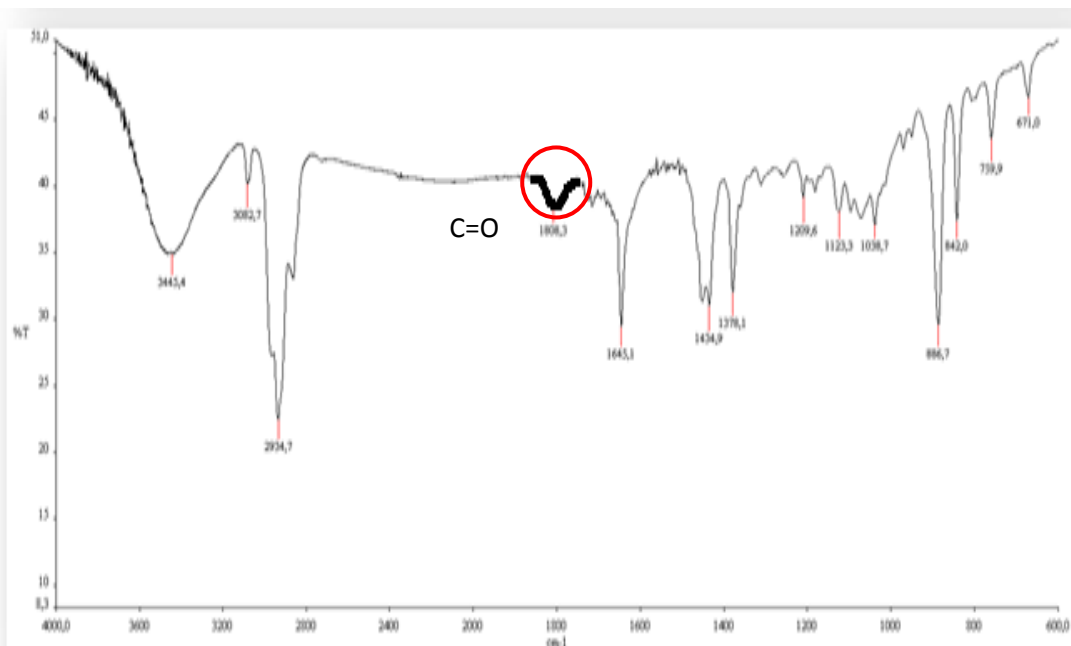
### 4.2.1. Identificação do óxido e do carbonato

Tal como se fez relativamente ao óxido de estireno, também para o óxido de limoneno se começou por analisar o espectro de infravermelho do substrato puro, para posterior comparação com o possível carbonato.





**Figura 4.9 - Espectro de infravermelho do óxido de limoneno.**



**Figura 4.10 - Espectro de infravermelho da Reação 15.**

Tal como no caso do óxido de estireno, também aqui o aumento da banda situada a  $1808\text{ cm}^{-1}$  (neste caso praticamente o aparecimento, uma vez que o óxido não apresenta uma banda significativa neste comprimento de onda) implica a formação de produto – carbonato de limoneno.

#### 4.2.2. Influência da pressão na conversão

As análises ao produto da reação deste epóxido foram feitas somente por GC. Na tabela seguinte encontram-se as conversões obtidas nas Reações 14 e 15, realizadas a diferentes pressões. Nestas, utilizou-se um volume de substrato de 2mL sendo a quantidade de catalisador de 1% relativamente ao óxido. A temperatura foi de 80°C e a reação teve um tempo de duração de seis horas.

**Tabela 4.8 - Conversão de carbonato em função da pressão, 2 ml de substrato, 80°C, 6 h.**

Reação	Pressão (bar)	Conversão (%)
15	80	53
14	120	42

Como se pode observar, o aumento da pressão de dióxido de carbono não favorece a formação de produto, pois a conversão é mais baixa a 120 bar do que a 80 bar. Quase todas as reações foram executadas a esta pressão.

#### 4.2.3. Influência do tempo de reação

O tempo de reação foi também alvo de análise. As reações indicadas na Tabela 4.9, realizadas a uma pressão de 80 bar, uma temperatura de 80°C, com 2mL de óxido e 1% de catalisador e durante diferentes tempos, permitem avaliar este parâmetro.

**Tabela 4.9 – Conversão de carbonato em função do tempo de reação, 2 ml de substrato, 80°C, 80 bar.**

Reação	Duração (horas)	Conversão (%)
16	2	38
15	6	53

Olhando para os resultados obtidos, pode concluir-se que um aumento do tempo de reação favorece o aparecimento de produto. No entanto, mesmo um tempo bastante baixo, de duas horas, originou uma conversão razoável.

#### 4.2.4. Influência do volume

Como indicado no capítulo relativo ao óxido de estireno, variações na composição da mistura reacional vão influenciar se a reação se dá na fase supercrítica ou numa fase de líquido expandido. As Reações 15 e 21, cujo tempo de duração foi de seis horas, foram realizadas a uma temperatura de 80°C e a 80 bar, estando o catalisador presente numa percentagem de 1%.

**Tabela 4.10 – Conversão de carbonato em função do volume de substrato, 80°C, 80 bar, 6h.**

Reação	Volume (mL)	Conversão (%)
15	2	53
21	0,5	37

A conversão é superior para um volume de substrato maior, o que indica que a reação é favorecida pela existência de uma fase de líquido expandido. Estes resultados são contrários aos obtidos para o óxido de estireno, em que a conversão era superior na fase supercrítica.



**Figura 4.11 – Esquema ilustrativo da mudança de cor da solução (Reação 23), antes e depois da introdução do CO<sub>2</sub>.**

A Figura 4.11 representa a Reação 23, em que a célula se encontrava com 2mL de substrato. Nesta figura é possível verificar-se que aquando da pressurização com o dióxido de carbono, a solução muda de cor. Isto indica que a reação se começa a dar imediatamente.

#### 4.2.5. Influência da percentagem de catalisador

A influência da relação entre o substrato e o catalisador foi também estudada. Os resultados obtidos por GC para a conversão associada a cada uma das reações encontram-se na tabela seguinte:

**Tabela 4.11 – Conversão de carbonato em função da percentagem de catalisador, 80°C, 80 bar.**

Reação	Catalisador (%)	Conversão (%)
21	1	37
22	5	44

Estas foram levadas a cabo a 80°C e com um volume de óxido de 0,5mL, durante seis horas e com uma pressão de 80 bar. Conforme seria de esperar, o aumento da quantidade de catalisador originou um incremento na conversão. No entanto, este aumento não foi assim tão significativo, tendo em conta que a quantidade de catalisador quintuplicou.

A maior conversão obtida neste estudo verificou-se no caso em que a quantidade de catalisador foi máxima (10%) relativamente ao substrato. A reação 25, teve uma duração de vinte horas, a uma pressão de 85 bar e a uma temperatura de 60°C. Este resultado não pode ser comparado com o de outra reação, pois nenhuma outra foi realizada nas mesmas condições, mas a conversão obtida – 62% – indica que se o tempo de reação e a quantidade de catalisador forem elevados, não são necessárias temperaturas tão altas. Por outro lado, podemos pensar que talvez a conversão pudesse aumentar caso a mesma reação tivesse lugar a 80°C. Não foi possível realizar este estudo por questões de segurança, mas sendo este um estudo preliminar, pode abrir caminho a novas investigações utilizando como substrato o óxido de limoneno.

## 5. Conclusão

A investigação levada a cabo nesta tese teve como principal objetivo estudar o efeito do comportamento de fases na reação de carboxilação do epóxido de estireno na presença de CO<sub>2</sub>, utilizando como catalisador um líquido iónico vulgar (brometo de tetrabutylamónio).

Constatou-se que pequenas alterações na composição e na pressão do sistema reacional originam diferenças significativas nos resultados. Estes exaltam as imensas possibilidades de operação (sistemas bifásicos, monofásicos, catalise homogénea e heterogénea) apenas com pequenas diferenças na composição e pressão do sistema reacional. Se por um lado estas numerosas possibilidades promovem novas oportunidades na área de engenharia de reação, por outro, realçam a complexidade dos estudos que são necessários para controlar estes sistemas.

Os resultados demonstraram que se obtiveram sempre melhores resultados quando a mistura reacional é mais rica em CO<sub>2</sub>, com as condições supercríticas a favorecerem a formação de produto em detrimento do sistema reacional formado pelo óxido expandido. No entanto de entre as misturas mais ricas em CO<sub>2</sub>, o sistema reacional bifásico (líquido não expandido) conseguiu ainda assim ser mais eficiente quando comparado com as condições supercríticas.

A utilização de um catalisador iónico que se torna líquido sob efeito da pressão de CO<sub>2</sub> permitiu experimentar diferentes tipos de catálise, sendo que se atingiram resultados bastante satisfatórios para a catálise heterógena com um catalisador não suportado. Neste caso, devido à reportada elevada afinidade entre os líquidos iónicos e o CO<sub>2</sub>, a transferência de massa necessária ao processo catalítico é efetivamente favorecida com o aumento da pressão.

A variação das condições operatórias oferece assim novas oportunidades de processamento para estes sistemas a alta pressão. Neste contexto, o conhecimento do comportamento de fases do sistema é um fator determinante para a eficiência do processo.



## 6. Bibliografia

- [1] Gomes de Azevedo, E., Tecnologia Supercrítica: Passado, Presente, Futuro.
- [2] Reid, R. C., Prausnitz, J. M., and Poling, B. E., “*The Properties of Gases and Liquids*”, McGraw-Hill, 1987.
- [3] [http://www.newworldencyclopedia.org/entry/Supercritical\\_fluid](http://www.newworldencyclopedia.org/entry/Supercritical_fluid), (último acesso a 15-08-2013).
- [4] [http://www.marcaspatentes.pt/files/collections/pt\\_PT/1/300/302/Quimica%20Verde.pdf](http://www.marcaspatentes.pt/files/collections/pt_PT/1/300/302/Quimica%20Verde.pdf), último acesso a 15-08-2013).
- [5] <http://oregonstate.edu/instruct/ch390/lessons/media/lesson1.pdf>, último acesso a 15-08-2013)
- [6] Beckman, E. J., “*Supercritical and near-critical CO<sub>2</sub> in green chemical synthesis and processing*”, 2002.
- [7] Kordikowski, A., Schenk, A. P., VanNielen, R. M., and Peters, C. J. , “*Volume expansions and vapor-liquid equilibria of binary mixtures of a variety of polar solvents and certain near-critical solvents*”, Journal of Supercritical Fluids, vol. 8, pp. 205-216, 1995.
- [8] a) Sih, R., Dehghani, F., and Foster, N. R., “*Viscosity measurements on gas expanded liquid systems - Methanol and carbon dioxide*”, Journal of Supercritical Fluids, 2007, 41, 148-157  
b) Sih, R., Armenti, M., Mammucari, R., Dehghani, F., and Foster, N.R., “*Viscosity measurements on saturated gas-expanded liquid systems - Ethanol and carbon dioxide*”, Journal of Supercritical Fluids, 2008, 43, 460-468
- [9] Jessop, P. G., and Subramaniam, B., “*Gas-expanded liquids*”, Chemical Reviews, 2007. 107, 2666-2694
- [10] Chouchi, D., Gourgouillon, D., Courel, M., Vital, J., and da Ponte, M., “*The influence of phase behavior on reactions at supercritical conditions: The hydrogenation of alpha-pinene*”, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40, 2551-2554

- [11] da Ponte, M. “*Phase equilibrium-controlled chemical reaction kinetics in high pressure carbon dioxide*” Journal of Supercritical Fluids 2009, 47, 344-350.
- [12] <http://co2now.org/Current-CO2/CO2-Now/global-carbon-emissions.html> (último acesso a 13-08-2013).
- [13] Comunicação da comissão ao parlamento europeu, ao conselho, ao comité económico e social europeu e ao comité das regiões. Comissão Europeia Bruxelas, 30.11.2011
- [14] Foltran, S., et al., “*On the chemical fixation of supercritical carbon dioxide with epoxides catalyzed by ionic salts: an in situ FTIR and Raman study*”, 2012
- [15] Coates, G.W., “*Alternating Copolymerization of Limonene Oxide and Carbon Dioxide*”, 2004
- [16] Arai, Masahiko, “*Direct oxidative carboxylation of styrene to styrene carbonate in the presence of ionic liquids*”, 2003
- [17] Baiker, A., et al., “*Mn(III)(salen)-catalyzed synthesis of cyclic organic carbonates from propylene and styrene oxide in “supercritical” CO<sub>2</sub>*”, 2007
- [18] Arai, Masahiko, et al., “*Synthesis of styrene carbonate from styrene oxide and carbon dioxide in the presence of zinc bromide and ionic liquid under mild conditions*”, 2004